Svante Arrhenius.

Gedergren [illegible] A. B., Sthlm

Sci
S

MEDDELANDEN

FRÅN

Svenska

K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT

BAND 5

FESTSKRIFT

UTGIVEN

TILL SVANTE ARRHENIUS' 60-ÅRSDAG

DEN 19 FEBRUARI 1919

STOCKHOLM
ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI-A.-B.

BERLIN
R. FRIEDLÄNDER & SOHN
11 CARLSTRASSE

LONDON
WILLIAM WESLEY & SON
28 ESSEX STREET, STRAND

PARIS
LIBRAIRIE C. KLINCKSIECK
11 RUE DE LILLE

1919

623015
10.11.55

Högtärade Vän och Mästare!

DEN MODERNA KULTUREN torde väl framför allt utmärka sig genom människans ökade herravälde över den henne omgivande naturen. Men detta har icke kunnat nås utan en ökad kännedom om de krafter, varmed naturen verkar. Genom Din nu över 30 år gamla teori om de fria ionerna har Du möjliggjort ett djupare inträngande i naturens egen verkstad än förut kunnat ske. Över de elektrolytiska fenomenen, som Din landsman BERZELIUS i riktig förnimmelse av deras fundamentala betydelse så flitigt studerade, har Du utbredt en underbar klarhet, och Du har därmed förstärkt grundvalen för hela det kemiska vetandet och det icke blott om den livlösa naturen utan i minst lika hög grad om den levande. »Selten hat ein glücklicher Gedanke», sade en gång W. Ostwald, som själv var den förste som förstod dess betydelse, »in so hohem Maasse Licht über weite und schwierige Gebiete geworfen, wie die von ARRHENIUS entwickelte Idee, dass die Elektrolyte in wässriger Lösung in ihre Ionen dissoziirt sind.»

Du har, kort sagt, med din teori rört upp en kulturvåg inom vetenskapens och teknikens värld, som kom-

mer att röra sig framåt tiderna igenom, och därigenom har Du ock blivit en av tidens kulturbärare.

Om man får tro Xenophon, brukade Sokrates tillråda dem, som rådfrågade honom rörande sina angelägenheter, att utföra vad de visste skulle ske, så som han ansåg bäst, men i annat fall borde de anlita spådomskonsten, lyssna till sin inre ande, som skulle giva dem anvisningar. Så gör ju ock naturforskaren. När teorien är klar, följer han denna på bästa sätt, men i motsatt fall får även han anlita spådomskonsten; och en förunderlig spåman har Du varit. Du synes en gång ha haft en av dessa drömmar, som, säger man, ibland gå före och anticipera det klara dagsljusets utslag.

Bland Sokrates' umgängesvänner var även Aristippos. Det berättas om denne, att han liksom hela det skönhetsälskande Aten var svåra betagen i den vackra Lais. En av hans vänner uttryckte en gång sin förundran häröver, att även han, den allvarlige filosofen, fångats i hennes garn. Aristippos, som ej var vän av överflödiga ord, svarar endast: fångat, ingalunda fångats. Så har Du ock kunnat säga beträffande ionerna. Du har bundit dem vid verkligheten med hållfasta band, men din forskarhåg har ej låtit binda sig vid enbart detta arbetsfält.

När man vill bestiga Alperna, kommer man först till lugna, fridfulla dalar, där den levande naturen träder en i möte i all sin skönhet, och där man skulle önska få leva hela sitt liv, om ej utsikten vore så begränsad. Man stiger högre och högre, och horisonten vidgas, men luften bliver skarpare, blommor och grönska försvinna och slutligen träder en i möte endast snöns och isens kalla

svepning. Allt skulle tala om döden, om ej i denna obeskrivliga tystnad, i denna himmel utan gränser det funnes något, som även talade om det oändliga, det eviga. En liknande väg har Du beträdt inom forskningens värld. Du har med Din skarpblick tyckt Dig se hela universum oändligt i rum och evigt i tid, huru världarna däri uppkomma och förgås, huru allt är ett perpetuum mobile, ja, Du har med ljustryckets hjälp funnit, huru livsfröna segla genom eterhavet från värld till värld. Sådana äro de vidtfamnande vyer, Du skänkt oss.

För att celebrera den dagen, då Du med ännu obrutna krafter och oförminskat intresse ingår i ditt 7:e decennium, hava vi med beundran för Din forskargärning och i tillgiven vänskap för Din person ägnat dig denna skrift.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT.
BAND 5. N:o 1.

Svante Arrhenius' utgifna skrifter.

Förtecknade

af

OLOF ARRHENIUS.

Bihang = Bihang till Kungl. Vetenskapsakademiens Handlingar.
Öfversigt = Öfversigt af Kungl. Vetenskapsakademiens Handlingar.
Medd. = Meddelanden från Kungl. Vetenskaps-Akademiens Nobelinstitut.

Undersökning med rheotom öfver den galvaniska polarisationens försvinnande. (Bihang. Bd. 7, N:o 10, s. 36, 1883.)

Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes. Première partie: La conductibilité des solutions aqueuses extrêmement diluées. (Bihang. Bd. 8, N:o 13, s. 63, 1884. Akademisk afhandling. Nytryck, redig. af O. Sackur i Ostwalds Klassiker, N:r 160, 1907.)

Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes. Seconde partie: Théorie chimique des électrolytes. (Bihang. Bd. 8, N:o 14. Akademisk afhandling. Nytryck redig. af O. Sackur i Ostwalds Klassiker, N:o 160, 1907.)

Undersökningar angående den galvaniska ledningsförmågan hos alkohollösningar. (Öfversigt 1883, N:o 7, s. 69.)

Iakttagelser rörande klotblixt. (Öfversigt 1883, N:o 7, s. 77.)

Bidrag till frågan om fluiditetens inverkan på elektrolyters galvaniska ledningsförmåga. (Öfversigt 1885, N:o 6, s. 121. Öfvers. af W. Ramsay i Rep. Brit. Ass. 1886.)

Über die Gültigkeit der Clausius-Williamson'schen Hypothese. Beleuchtung einiger von Herrn Dr. Hans Jahn gemachten Einwürfe. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 15, s. 49, 1884.)

Einfluss der Neutralsalze auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Verseifung von Äthylacetat. (Bih. Bd. 13, Afd. 2, N:o 2, s. 30. Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 1, s. 110, 1887.)

Undersökningar angående blandningars elektriska ledningsförmåga. (Wied. Ann. Bd. 30, s. 51, 1887.)

Über die innere Reibung verdünnter wässeriger Lösungen. (Bihang, Bd. 13, Afd. 1, N:o 5, s. 19. Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 1, s. 28.)

Försök att beräkna dissociationen (aktivitetskoefficienten) hos i vatten lösta kroppar. (Öfversigt 1887, N:o 6, s. 405.)

Über additive Eigenschaften der verdünnten Salzlösungen. (Öfversigt 1887, N:o 9, s. 561.)

Über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe. (Ztschr. f. phys. Chem. 1, s. 631, 1887.) Tysk upplaga af föregående två afhandlingar.

Über die Einwirkung des Lichtes auf das elektrische Leitungsvermögen der Haloidsalze des Silbers. (Ztschr. d. Wien. Akad. d. Wiss., Bd 96, s. 831, 1887. Eders Jahrbuch f. Photographie, Bd 9, s. 201, 1895.)

Om ljusets inverkan på den elektriska ledningsförmågan hos silfvrets haloidsalter. (Fot. Tidskr., s. 212, 1895.)

Bref till den engelska »electrolysis commission» tryckta i Report of the British Ass. 1886, s. 310, 315, 344, 384 och i Brit. Ass. Commitee on electrolysis circulars Okt. 1886, Maj 1887.)

Electrolytische dissociate. (Maandblaad voor Natuurwetenshappen, N:o 5, s. 9, 1888.)

Über den Gefrierpunkt verdünnter wässeriger Lösungen. (Bih. Bd. 14, Afd. 1, N:o 9, s. 23. Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 2, 491, 1888.)

Über das Leitungsvermögen der phosphorezierenden Luft. (Bih. Bd. 13, Afd. 1, N:o 7, s. 29, 1888. Wied. Ann., Bd. 32, s. 545, 1887.)

Theorie der isohydrischen Lösungen. (Öfversigt 1888, N:o 4, s. 233. Ztschr. f. phys. Chem., Bd. 2, s. 284, 1888.)

Reply to Prof. Armstrongs criticisms regarding the dissociation theory of electrolysis. (The Electrian, 7, sept. 1888, s. 6.)

Über das Leitungsvermögen beleuchteter Luft. (Öfversigt 1888, N:o 1, s. 31. Wied. Ann. Bd. 33, s. 638, 1888.)

Théorie moderne de la constitution des solutions electrolytiques. (Lumière électrique. Tom. 33, p. 401, 458, 513, 563, 1888.)

Sowremennaja teorija rostava elektrolitischescish roscrovrow. (Petersb. Carl Ricker, 1890. Rysk öfversättning af föregående arbete.)

Über den Einfluss der Sonnenstrahlen auf die elektrischen Erscheinungen in der Erdatmosphäre. (Meteorol. Zeitschr., Bd. 5, s. 297 o. 348, 1888.)

Erik Edlund, nécrologie. (Lumière électrique. Tom. 29, p. 632, 1888.)

Einfache Ableitung der Beziehung zwischen osmotischem Druck und Erniedrigung der Dampfspannung. (Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 3, s. 115, 1889.)

Über die Dissoziationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissoziationsgrad der Elektrolyte. (Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 4, s. 96, 1889.)

Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. (Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 4, s. 226, 1889.)

Hydration versus electrolytic Dissociatiøn. (Philos. Mag. Vol. 5, 28, p. 30, 1889.)

Über die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Elektrolyten. (Öfversigt 1889, N:o 10, s. 619. Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 5, s. 1, 1890.)

Sur le transport des ions. (Lumière électrique. Tom. 35, p. 501, 1890.)

Über das elektrische Leitungsvermögen von Salzdämpfen in der Bunsenflamme. (Sitz.-ber. d. Wien. Akad. Bd. 19, Abt. 2, S. 731, 1890.)

Teorien för lösningar. Svensk Kem. Tidskr. Bd. 2, s. 4, 1890.

Über die Leitung von Elektrizität durch heisse Salzdämpfe. (Bih. Bd 16, Afd. 1, N:o 9, s. 58, 1891. Wied. Ann. Bd. 42, s. 18, 1891.)

La conductibilité des sels vaporisés dans la flamme d'un bec Bunsen. (Lumière électrique. Tom. 39, p. 501, 1891.)

Bemerkungen zu Herrn I. Traubes Kritik der Hypothese der elektrolytischen Dissoziation. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 24, s. 224, 1891.)

Bemerkungen über einige gegen die Hypothese der elektrolytischen Dissoziation erhobene Einwände. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 24, s. 2255, 1891.)

Note on the electric conductivity of hot gases. (Phil. Mag.

Vol. 5, 31, 415, 1891. Fransk öfvers. i Lum. électr. Tom. 40, p. 593, 1891.)

Bemerkungen zu Herrn E. Wiedemanns Aufsatz »Über Neutralisationswärmen». (Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 8, S. 419, 1891.)

Erwiderung auf eine Bemerkung des Herrn H. Ebert. (Wied. Ann. Bd. 44, s. 383, 1891.)

Verhandlungen über die Theorie der Lösungen. (Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 7, s. 396, 1891.)

Über die Änderung des elektrischen Leitungsvermögens einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters. (Bihang. Bd. 18, Afd. 1, N:o 5, s. 31. Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 9, s. 487, 1892.)

Berichtigung zu meiner Berechnung der Dissoziationswärme der Elektrolyte. (Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 9, s. 339, 1892.)

Über die Gültigkeit des Beweises von Herrn Planck für das van't Hoffsche Gesetz. (Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 9, s. 330, 1892.)

Untersuchungen über Diffusion von in Wasser gelösten Stoffen. (Bihang. Bd. 18, Afd. 1, N:o 8, s. 62, 1892. Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 10, S. 51, 1892.)

Über die Bestimmung der elektrolytischen Dissoziation von Salzen mittelst Löslichkeitsversuchen. (Öfversigt 1892, N:o 10, s. 481. Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 11, s. 391, 1893.)

Die Elektrolyse von Alkalisalzen. (Öfversigt 1893, N:o 2, s. 95. Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 11, s. 805, 1893.)

Försök angående Sorets princip. (Öfversigt 1893, s. 61.)

Über die Hydrolyse von Salzen schwacher Säuren und schwacher Basen. (Ztschr. f. phys, Chem. Bd. 13, s. 407, 1894.)

Über die Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und osmotischem Druck. (Wied. Ann. Bd. 51, s. 493, 1894.)

Über den Einfluss des Mondes auf den elektrischen Zustand der Erde. (Bihang. Bd. 20, Afd. 1, N:o 6, s. 41, 1895.) Tillsammans med D:r N. Ekholm.

Über den Einfluss des atmosphärischen Kohlensäuregehalts auf die Temperatur der Erdoberfläche. (Bihang. Bd. 22, Afd. 1, N:o 1, s. 102, 1896.)

On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground. (Phil. Mag. (5), Bd. 41, s. 237.)

Naturens värmehushållning. (Nordisk Tidskrift 1896, s. 121.)

Om Röntgens strålar. (Nordisk Tidskrift 1896, s. 172.)

Från molekylernas värld. (Nordisk Tidskrift 1897, s. 34.)

Versuche über elektrische Spitzenwirkung. (Wied. Ann. Bd. 63, s. 305, 1897.)

Über den Einfluss des Mondes auf die Polarlichter und die Gewitter. (Handlingar. Bd. 31, N:o 2, 1898, s. 77.) Tillsammans med D:r N. Ekholm.

Über die nahezu 26-tägige Periode der Polarlichter und der Gewitter. (Handlingar. Bd. 31, N:o 3, s. 45, 1898.) Tillsammans med D:r N. Ekholm.

Die Einwirkung kosmischer Einflüsse auf die physiologischen Verhältnisse. (Skandinavisches Archiv f. Physiologie. Bd. 8, s. 367, 1898.)

Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. (Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 28, s. 317, 1899.)

Über die Änderung der Stärke schwacher Säuren durch Salzzusatz. (Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 31, s. 197, 1899.)

Les oscillations séculaires de la température. (Revue générale des sciences 1899, s. 22.)

Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. (Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 28, s. 317, 1899. Bihang 24, s. 23, 1898.)

Om ljudets förmåga att tränga in i vatten från luft. (Lotsstyrelsens berättelse 1898, Sthlm 1899, s. 4.)

Über die Ursache der Nordlichter. (Öfversigt 1900, s. 545. Physikalische Zeitschr. Bd. 2. N:o 6 o. 7, s. 81 o. 97, 1900.)

Lärobok i teoretisk elektrokemi. (Norstedt 1900. Tysk öfversättning af Euler 1901 och engelsk af Mc Cræ 1902.)

Dissociation électrolytique des solutions. (Congrès de Physique, Paris 1900, Tom. II, p. 365.)

Zur Berechnungsweise des Dissoziationsgrades starker Elektrolyte. (Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 36, s. 28, 1901.)

Berättelse öfver en utrikes studieresa för vattenfallskommitén. (Medd. fr. Kongl. Jordbruksdep. 1901, N:o 1, s. 57.)

Zur Physik des Vulkanismus. (Geol. Fören. Förh. N:o 201, Bd. 22, s. 26, H. 5, 1901.)

Über die Wärmeabsorption durch Kohlensäure. (Öfversigt 1901, N:o 1, s. 25. Drudes Ann. Bd. 4, s. 689, 1901.)

Zur Kosmogonie. (Archives Néerlandaises. Ser. II, Tom. 6, p. 862, 1901.)

Physical chemistry applied to toxins and antitoxins. (Festskrift vid invigningen af Statens Seruminst. i Kjöbenhavn, 1902.

Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 44, s. 7, 1903.) Tillsammans med D:r Th. Madsen.

The molecular weight of diphteria toxin. (Festskr. vid invigningen af Statens Seruminstitut, 1902.) Tillsammans med D:r Th. Madsen.

Zur physikalischen Chemie der Agglutinine. (Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 46, s. 415, 1903.)

Die physikalische Chemie in der Serumtherapie. (Chem. Weekblad 1904, N:o 38. Hygiea 1904, Svensk Kemisk Tidskrift 1903, s. 151. Boltzmann-Festskrift 1904, s. 860. Arbeiten des Kaiserl. Gesundheitsamts, Bd 20, 1903. Bulletin de l'Inst. Pasteur 1904. Conférence 20 Mai 1904. Bull. de la Soc. chim. Paris, 1905.)

Benämningar efter Stockholm. (Tankar och omdömen om Stockholm, 1903.)

Lehrbuch der kosmischen Physik. (Hirzel, Leipzig 1903, 2 delar. Rysk öfversättning, »Fisica Njeba» af A. R. Orbinsky, 1905.)

Zur Theorie der Bindung von Toxin und Antitoxin. (Berl. klin. Wochenschrift, 1904, N:o 9.)

On the physical nature of the solar corona. (Lick Observatory Bulletin, N:o 58, 1904, s. 188.)

Toxines et antitoxines. Le poison diphtérique. (Oversigt av Kongl. Dansk Vid. Selsk. Forh. 1904, N:o 4, s. 269.) Tillsammans med D:r Th. Madsen.

On the electric charge of the Sun. (Terr. magnetism, Vol. 10, 1905. Proc. Roy. Soc. Vol. 73, p. 496, 1904. Electrical Congress, St. Louis 1904, I, p. 274.)

The relation of meteorology to other sciences. (Congress of arts and sciences. St. Louis, 1904, Vol. 4, p. 733.)

Om solens korona. (Nordisk Tidskrift, 1905, s. 1.)

Lifvets utbredning genom världsrymden. (Nordisk Tidskrift, 1905, s. 189.)

Utvecklingen af teorien om den elektrolytiska dissociationen. I Les prix Nobel 1903 (1906).

The development of the theory of electrolytic dissociation. (Proc. Roy. Inst. Vol. 17, Part. 3, 1906.)

Die vermutliche Ursache der Klimaschwankungen. (Medd. Bd. 1, N:o 2, 1906.)

Sur l'effet de Danysz. (Medd. Bd. 1, N:o 3, 1906.) Tillsammans med D:r Th. Madsen.

On the nature of precipitin-reaction. (Proceed. Konink. Akad. Weetensch. Amsterdam, 1906, May 26.) Tillsammans med H. J. Hamburger.

Den fysikaliska kemiens användning inom immunitetsläran. (Svensk Kemisk Tidskr. 1906, N:o 7.)

Die Nordlichter in Island und Grönland. (Medd. Bd. 1, N:o 6, 1906.)

Theorien der Chemie. (Öfvers. af A. Finkelstein, Leipzig. Akad. Verlagsges. 1906. Öfvers. till engelska af T. Slater Price. Longmans, Green a. Co, 1907. Ny tysk upplaga 1909. Rysk upplaga 1907.)

Immunochemie. (Öfvers. af A. Finkelstein. Leipz. Akad. Verlagsges. 1907, utgifven på engelska 1908, Macmillan Co, New York.)

Verldarnas utveckling. (H. Geber, Stockholm, 1906. 6. upplagan 1909. 7. väsentligt omarbetade uppl. 1917. Tysk edition: Werden der Welten, Akad. Verlagsges. Leipzig 1908. Ny upplaga 1913. Engelsk edition: Worlds in the making, Harper and Brothers, London 1908. Finsk edition öfvers. af Hällström, Otava 1907. Italienska och ryska upplagor 1909. Fransk edition: L'évolution des mondes, öfvers. af T. Seyrig, Paris, Béranger, 1909.)

Alfred Nobel. (Internationale Wochenschr. f. Wissenschaft, Kunst und Technik, 1907, s. 1096.)

De kosmogoniska ideernas utveckling. (Ord och Bild, 1907, s. 65.)

Spektralanalysens användning för undersökning af atomernas natur. (Svensk Kemisk Tidskr. 1907.)

Människan inför världsgåtan. (H. Geber, Stockholm, 1908. Tysk edition »Vorstellungen vom Weltgebäude im Wandel der Zeiten», Akad. Verlagsges. Leipzig 1908. The life of the Universe, öfvers. af H. Borns, Harper and Brothers. London and New York 1909.)

Über die Schützsche Regel bei Reaktionsgeschwindigkeiten. (Medd. Bd. 1, N:o 9, 1908.)

Versuche über Hämolyse. (Medd. Bd. 1, N:o 10, 1908.)

Försök angående agglutination och koagulation. (Festband af Hygiea 1908, N:o 4. On agglutination and coagulation. Journ. of the American Chem. Soc. Vol. 30, p. 1382, 1908.)

Akustik. (Teknisk Tidskrift, Afd. för arkitektur, H. 7, 1908.)

Atomlärans framgångar. (Svensk Kemisk Tidskr. 1908, s. 172.)

Zur Frage nach der Unendlichkeit der Welt. (Arkiv för Matem., Astr. o. Fysik, Bd. 5, N:o 12, 1908.)

Immunochemie. (Ergebnisse d. Physiologie. Asher o. Spiro. Bd. 7, s. 480, 1908.)

Emanuel Swedenborg as a cosmologist, i: Em. Swedenborg II, Cosmologica, p. XIII.

Hämolytische Versuche. (Biochem. Ztschr. 11, s. 161, 1908.)

Entgegnung auf eine Besprechung. (Himmel und Erde. Berlin 1909.)

Die Unendlichkeit der Welt. (Scientia, Riv. d. Scienzia. Vol. 5, 1909.)

Speach delivered at the Darwin celebration, june 23:rd, 1909.

Die physikalischen Grundlagen der Kohlensäuretheorie der Klimaveränderungen. (Centralbl. f. Mineralogie etc. 1909, s. 481.)

Genom konst framkallad utveckling af obefruktade ägg. (Vet.-Ak. Årsbok, 1909, s. 213.)

Versuche über Fällung von Eiweisskörpern und Agglutination von Erythrocyten. (Medd. Bd. 1, N:o 13.)

Die Gesetze der Verdauung und Resorption nach Versuchen von Hrn. S. London. (Medd. Bd. 1, N:o 14.)

Die Absonderung von Magen- und Pankreassaft. (Medd. Bd. 2, N:o 1.)

Die Gesetze der Verdauung und Resorption. (Zeitschr. f. physiol. Chem. 63, s. 323.)

Nordlicht mit Gewitter. (Medd. Bd. 2, N:o 4.)

Das Hauptgesetz der Adsorptionserscheinungen. (Medd. Bd. 2, N:o 7.)

Der Planet Mars nach neueren Untersuchungen. (Deutsche Revue 1910.) Samma arbete på svenska. (Nordisk Tidskrift, 1910, s. 81.)

Richard Abegg †. (Ztschr. f. Elektrochemie, N:o 14, 1910.)

Die Atmosphären der Planeten. (Ann. d. Naturphilosophie. Bd, 9, s. 70.) Samma arbete på svenska. (Nordisk Tidskrift 1910, s. 453.)

Den Halleyska kometen. (Nordisk Tidskrift 1910, s. 171.)

Über die Energieverhältnisse bei Dampfbildung und elektrolytischer Dissociation. (Medd. Bd. 2, N:o 8, 1911.)

Über den Ursprung des Gestirnkultus. (Scientia, Riv. di Scienzia, Vol. 9, 1911.)

Das Schicksal der Planeten. (Akad. Verlagsges. m. b. H. Leipzig 1911.)

Das Weltall. (Alfr. Kröner, Leipzig 1911.)

Zur Physik der Salzlagerstätten. (Medd. Bd. 2, N:o 20, 1912.)

Die Verteilung der Himmelskörper. (Medd. Bd. 2, N:o 21, 1912.)

Über die physikalischen Bedingungen bei den Salzablagerungen zur Zeit ihrer Bildung und Entwicklung. (Kali. Bd. 6, s. 361, Halle a. S.)

Zur Physik der Salzlagerstätten. (Die Umschau, Bd. 16, s. 777, Frankfurt a. M. 1912.)

Das Milchstrassensystem. (Nord und Süd, Bd. 36, s. 180, Breslau 1912.)

Vintergatan. (Nordisk Tidskrift, 1912, s. 311.)

Die Milchstrasse. (Prometheus, Bd. 24, s. 32 o. 52, Leipzig 1912.)

Ueber den Ursprung des Gestirnkultus. (Das monistische Jahrhundert, 1912, s. 41 o. 89, München.)

Conferences sur quelques thèmes choisis de la chimie physique pure et appliquée, faites à l'université de Paris du 6 au 13 Mars 1911. (Hermann et fils, 1912.)

Theories of solutions. (Sillimans Lectures, New Haven 1912.)

Die physikalisch-chemischen Bedingungen bei der Bildung der Salzlagerstätten und ihre Anwendung auf geologische Probleme. (Geologische Rundschau, Bd. 3, s. 139, Leipzig 1912.) Tillsammans med R. Lachmann.

Die Reaktionen des Vibriolysins nach Versuchen von Dr. Th. Madsen und Dr. Y. Teruuchi. (Medd. Bd. 2, N:o 39, 1913.)

Die Berechnung des elektrischen Leitungsvermögens in sehr verdünnten wässerigen Lösungen. (Medd. Bd. 2, Nr 42, 1913.)

Die Entwicklung der Naturwissenschaften und ihre Zukunft. (Nord und Süd, Bd. 37, s. 44, Breslau 1913.)

Smittkoppor och deras bekämpande. (Hugo Geber, Stockholm 1913.)

Vaccinationens teoretiska grunder. (Bil. 1 till betänkande angående skyddskoppsympningens ordnande, s. 129, P. A. Norstedt, Stockholm 1913.)

Aus der Sturm- und Drangzeit der Lösungstheorien. (Chem. Weekblad, 1913, s. 584, Amsterdam.)

Aus meiner Jugendzeit. W. Ostwald zu seinem 60. Geburtstag. (Akad. Verlagsges. Leipzig 1913.)

Widerlegung der physikalischen Einwände gegen die Kohlensäuretheorie. (Centrbl. f. Mineralogie, 1913, s. 381.)

Der gegenwärtige Stand der Mondforschung. (Neue wissenschaftliche Rundschau, 1913, s. 85. Berlin.)

Verteilung, Hemmung und Beschleunigung bei der Hämolyse. (Medd. Bd. 2, N:o 32, 1913.) Tlllsammans med Fr. Bubanović.

Anwendungen der physikalischen Chemie in der Immunitätslehre. (Ztschr. f. Chemotherapie und verwandte Gebiete, 1914, s. 157.)

The theory of electrolytic dissociation, Faraday Lecture. (Transactions of the Chemical Society, London 1914, Vol. 105, p. 1414.)

Elektrolyters ledningsförmåga i ytterst utspädd lösning. (Populär naturvetenskaplig revy 4, s. 127, Stockholm 1914.)

Eine Erweiterung der Trouton'schen Regel. (Medd. Bd. 3, N:o 6, 1915.)

Sol-maskinen. Föredrag vid Kungl. Vetenskapsakademiens Högtidsdag den 31 mars 1915. (K. V.-A:s Årsbok 1915, s. 263.)

Johann Wilhelm Hittorf. Nekrolog, (Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 21, s. 65, 1915.)

Quantitative laws in biological chemistry. (G. Bell and Sons, London 1915.)

Stjärnornas öden. (H. Geber, Stockholm 1915.)

Viskosität und Hydratation kolloidaler Lösungen. (Medd. Bd. 3, N:o 13, 1916.)

The viscosity of pure liquids. (Medd. Bd. 3, N:o 20, 1916.)

Quelques remarques sur l'énergie du soleil et des astres. (Journ. de Chimie Physique, Tom. 14, p. 341, 1916.)

Klimatiska ändringar. Föredrag hållet vid 16. skand. naturforskarmötet i Kristiania. (Forhandlinger ved 16. skand. naturforskermöte i Kristiania 1916, s. 28, 1917.)

Die theoretische Deutung von Viskositätsmessungen kolloidaler Lösungen. (Medd. Bd. 3, N:o 21, 1917.)

The viscosity of solutions. (Biochem. Journ. Vol. 11, s. 112. 1917.)

Bidrag till frågan om viskositetens fysiologiska betydelse. (Sv. Läkaresällsk. förh. 1917.)

Nyare undersökningar af nebulosor. (Vetenskapen och lifvet 1917, s. 98. 236 o. 342.)

Berechnung der Neutralsalzwirkung aus den Gefrierpunktserniedrigungen wässeriger Lösungen. (Medd. Bd. 3, N:o 25, 1917.) Tillsammans med E. Andersson.

Fabian Jacob Wrede. Minnesteckning. (K. Sv. Vetenskapsak. Lefnadsteckningar, Bd. 5, 1918.)

On the solubility of naphtalene in aqueous solutions of alcohols and fatty acids. (Medd. Bd. 4, N:o 2, 1918). Tillsammans med J. Christiansen.

Nyare undersökningar om norrsken. (Vetenskapen och livet. Bd. IV. Årg. III. N:r 16.)

Dessutom artiklar i Nordisk familjebok, tidningsuppsatser m. m.

Tryckt den 11 januari 1919.

Uppsala 1919. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 5. N:o 2.

Die Aciditätsbedingungen der echten Milchsäurebakterien.

Von

OLOF SVANBERG.

Mitgeteilt am 23. Oktober 1918 durch A. G. EKSTRAND und H. v. EULER.

In der Bakteriologie ist bis in der letzten Zeit die rationelle, auf die elektrolytische Dissoziationstheorie gegründete Definition der Acidität durch die Wasserstofiionenkonzentration kaum berücksichtigt worden, vielmehr ist es in diesem Zweig der Wissenschaft vielfach noch üblich, bei quantitativen Reaktionsbestimmungen lediglich die Titrations-Acidität bzw. -Alkalinität gegen einen oder den anderen Indikator zu ermitteln.

Besonders bei denjenigen Mikroorganismen, deren Dasein mit erheblicher Reaktionsänderung des Mediums verknüpft ist — also z. B. bei den kohlenhydratvergärenden und säureproduzierenden Bakterien — ist es aber von Interesse, nicht nur die potentielle Leistungsfähigkeit der verschiedenen Arten und Stämme, sondern auch die Bedeutung der durch die Wasserstoffionenkonzentration definierten »aktuellen» Reaktion für die Entwicklung der Bakterien sowie für das Zustandekommen und die Unterdrückung der durch die Bakterienenzyme verursachten Gärungen zu kennen.

Wir wollen auf den folgenden Seiten sehen, welche Anforderungen die echten, d. h. fast nur Milchsäure (neben kleinen Mengen flüchtiger Säuren) produzierenden Milchsäurebakterien in dieser Hinsicht an den Nährsubstraten stellen, und wie weit sie

imstande sind, die Reaktion der Nährböden nach der sauren Seite hin zu verschieben. Je nach der Wachstumsform lassen sich die hierher gehörigen Bakterien in zwei grosse Gruppen trennen, in Laktokocken (*Streptococcus lactis)* und Laktobacillen *(Bacterium casei)*, von welchen diese bis zu 3 à 4 %, jene etwa 1 % Milchsäure in Milch zu bilden imstande sind.

Tabelle I und II enthalten die von zwei verschiedenen Vertretern der Gruppe Streptococcus lactis in Milch und Molke hervorgebrachten Säuregrade. °Th bezeichnet die Titrationsacidität in THÖRNER's Skala (ccm $\frac{n}{10}$ NaOH pro 100 ccm Flüssigkeit, gegen Phenolphtaleïn), P_H ist die durch SÖRENSEN in der Enzymchemie eingeführte »Wasserstoffzahl» (negativer dekadischer Exponent der $H^{\bullet}$-Normalität); sie wurde mit der elektrometrischen Methode festgestellt und zwar mit einer Genauigkeit entsprechend $\Delta P_H = \pm 0{,}05$.

Die in Milch erreichbare Titrationsacidität ist also bei 16° etwa 100, eine Zahl, die schon früher von zahlreichen Forschern

Tabelle I.

Säuerung in Milch durch *Streptococcus lactis*.

Temp.	Tage nach der Impfung	Stamm: »Mjölkcentralen Syra A» °Th	P_H	»Borgenstam» °Th	P_H
	0	20	6,3	20	6,3
16°	6	98	4,08	95	4,08
	8	101	4,03	93	4,10
37°	6	78	4,51	94	4,07
	8	76	4,55	93	4,12

Tabelle II.

Säurung in Molke durch *Streptococcus lactis*.

Temperatur 16°.

Tage	»Mjölkcentralen Syra A» °Th	P_H	»Borgenstam» °Th	P_H
0	3,9	6,55	3,9	6,55
5	27,5	4,07	27	4,15
6	28	4,04	29	4,02
7	28,5	4,02	28,5	4,02

für Bakterien dieser Art festgestellt worden ist. Die erreichte aktuelle Acidität ist bei 16° in Milch und in Molke dieselbe und wird durch die Zahl $P_H = 4$ definiert. Hinsichtlich der erhöhten Temperatur verhalten sich die beiden Stämme recht verschieden. Der Säurewecker (A), ein kräftiger Streptokock, wurde durch 37° erheblich geschwächt, »Borgenstam», ein kleiner aber schnell wachsender Diplokock, war termostabil.

Tabelle III enthält die Resultate einiger Messungen an Milchkulturen eines besonders kräftig säuernden Laktobacills der Gattung *Bacterium casei* ε, Auch in Molke wächst dieser Stamm üppig, die Säuerung ist aber in diesem Substrat sehr unregelmässig. In ungehopfter Bierwürze ist sowohl Gärung als Wachstum sehr lebhaft (Tabelle IV).

Tabelle III.

Säuerung in Milch durch *Bact. casei* ε.
Temperatur 35°.

Tage	°Th	P_H
0	20	6,3
2	116	3,88
4	234	3,27
6	290	3,19
12	401	3,05
15	396	3,05

Tabelle IV.

Säuerung in Würze durch *Bact. casei* ε.
Temperatur 35°.

Tage	°Th	P_H
0	24,5	5,97
5	82	3,15
10	93	3,04
15	98	3,05

Trotz der sehr verschiedenen Säureproduktion in Milch und in Würze sind die schliesslichen P_H-Zahlen in den beiden Medien dieselben und zwar gleich 3. Man könnte deshalb zu der An-

nahme geneigt sein, dass das Aufhören der Säuerung ausschliesslich durch die hemmende Wirkung der H-Ionen bedingt sei. Dies trifft aber, wie wir sehen werden, nur bei relativ geringen Laktatkonzentrationen zu.

Lässt man eine Reinkultur von Streptococcus lactis bis zum erreichbaren Säuregrad in Milch gären, neutralisiert die gebildete Säure mehrmals durch Alkali und lässt das Säuremaximum von neuem sich ausbilden, so kommt man nach jeder Neutralisierung zu niedrigeren Maximen der erreichbaren Acidität. Ein solcher Versuch ist in der Tabelle V zusammengefasst worden.

Tabelle V.

Säuerung in Milch durch »*Str. l. I.*»

Tage	°Th	P_H
0	20	6,36
5	86	3,95
6	85	3,95
Neutralisierung bis 0 °Th, $P_H = 8{,}5$		
9	77	4,45
19	77	4,40
Neutralisierung bis 0 °Th, $P_H = 8.5$		
50	75	4,54
56	72	4,52

Diese Beobachtungen stehen mit dem Effekt, welchen zugefügtes Natriumlaktat auf die Gärung durch Streptococcus lactis ausübt, im Einklang. Einer Abhandlung von v. EULER und SVANBERG (2) entnehme ich die Tabelle VI. 100 ccm Molke (mit 5 % Invertzucker und 1 % Na_2HPO_4) wurden hier mit und ohne Zusatz von Na-laktat (entspr. 1 g Milchsäure) durch Streptococcus lactis gegoren.

Tabelle VI.

Titrationsacidität in Thörner-Graden

	A	B
Zeit, Tage	ohne Laktat	mit Laktat
0	0	0
1	21,5	4,5
2	76	56
3	84	69
4	89	76
6	91	81
P_H anfangs	8,2	8,2
P_H schliesslich	4,11	4,35

Zu demselben Ergebnis kommt W. VAN DAM (1). Dieser Forscher geht aber noch ein Schritt weiter und berechnet aus den Werten der schliesslichen Titrationsacidität und H-Konzentration auch die Konzentrationen der undissoziierten Milchsäuremoleküle, die am Ende der Gärung in den Lösungen vorhanden sind. Die Werte dieser Konzentrationen fallen innerhalb der Fehlergrenzen konstant aus, wodurch sehr wahrscheinlich gemacht wird, das es bei Streptococcus lactis nicht die H-Ionen, sondern die undissoziierten Milchsäuremoleküle sind, die dem Gärungsverlauf ein Hindernis bieten. Ich mache hier einen Auszug aus der Mitteilung VAN DAM's (Tabelle VII). In dem vierten

Tabelle VII.

ccm n. Na-laktat zu 90 ccm Molke	Schliessliche Werte von °Th	P_H	C_{HM}
0	37,2	4,05	0,0096
2	34,4	4,28	0,0101
4	33,2	4,44	0,0109
6	32,4	4,56	0,0110
8	31,2	4,65	0,0110
10	30,0	4,75	0,0106

Stab sind die betr. Werte der Konzentration der undissoziierten Milchsäuremoleküle durch ihre Normalitätszahlen verzeichnet.

Tabelle VIII enthält eine derartige vom Verf. ausgeführte Versuchsreihe. Auch hier sprechen die Verhältnisse gegen eine wesentliche Bedeutung der Wasserstoffionen bei der Hemmung der Gärung durch Streptococcus lactis.

Tabelle VIII.

Gärung mit steigenden Mengen Na-laktat. Molke.

Streptococcus lactis bei 18°.

ccm n. Na-laktat zu 30 ccm Molke	Schliessliche Werte von °Th	P_H	C_{HM}
0	23,8	3,93	0,0070
1	20,8	4,38	0,0075
2	19,0	4,60	0,0077
3	18,6	4,75	0,0078
5	16,4	4,95	0,0076

Dass bei der Gärung von Milch und Molke durch Streptococcus lactis (Tab. I u. II) die schliesslichen P_H-Werte trotz den sehr verschiedenen Titrationsaciditäten dennoch konstant ausfallen, scheint ja mit diesen Befunden in Widerspruch zu stehen. Dies liegt aber lediglich daran, dass bei der Gärung in Milch grosse Mengen der gebildeten Milchsäure durch das koagulierte Kasein, sei es durch Adsorption, sei es als unlösliches Laktat, aus dem Serum entfernt werden. Hier sind also Konzentrationsberechnungen irreführend.

In Tabelle IX finden wir die Resultate einiger Gärungen mit Bact. casei ε in Würze steigenden Laktatgehaltes. Qualitativ sehen wir hier dieselben Ergebnisse, wie bei Streptococcus lactis gefunden wurden, möglicherweise mit der Ausnahme, dass hier bei kleinen Laktatkonzentrationen die H-Ionen den für die Hemmung der Gärung ausschlagsgebende Faktor bilden. In quantitativer Hinsicht finden wir aber hier die »fatale» Konzentration der undissoziierten Milchsäuremoleküle etwa zehn Mal so gross wie bei Streptococcus lactis und zwar = 0,1-normal.

Tabelle IX.

Gärung mit steigenden Mengen Na-laktat. Würze.

Bact. casei s bei 35°.

ccm n. Na-laktat zu 30 ccm Würze	Schiessliche Werte von °Th	P_H	C_{HM}
0	109	3,06	0,084
1	114	3,43	0,087
3	120	3,63	0,102
6	117	3,89	0,100
10	111	4,07	0,100

Es bleibt noch übrig zu sehen, welche Aciditäten die wachsenden Zellen der verschiedenen Arten vertragen können. Dies habe ich durch Einimpfen in sterile Milchproben untersucht, die mit steigenden Mengen verschiedener Säuren versetzt worden waren. In Tab. X bis XII sind einige Versuche mit Streptococcus lactis — mit Schwefel-, Salz- und Phosphorsäure — zusammengefasst worden. Die in dem Stab »Entwicklung» stehenden Zeichen drücken die qualitativen mikroskopischen Beobachtungen über die Vermehrungsfähigkeit der Bakterien aus.

Tabelle X.

Versuche mit H_2SO_4. Str. l. bei 18°.

Anfängl. P_H	Entwicklung	Schliessl. P_H
6,27	+	4,12
5,28	+	4,21
4,24	+	3,83
3,96	+	3,61
3,63	+	3,60
3,42	+	3,38
3,19	—	3,20

Tabelle XI.

Versuche mit HCl. Str. l. bei 18°.

Anfängl. P_H	Entwicklung	Schliessl. P_H
4,50	+	3,84
4,15	+	3,74
3,83	+	3,66
3,45	(+)	3,44
3,10	—	3,08

Tabelle XII.

Versuche mit H_3PO_4. Str. l. bei 18°.

Anfängl. P_H	Entwicklung	Schliessl. P_H
6,32	+	3,97
5,28	+	4,02
4,07	+	3,81
3,75	+	3,62
3,63	+	3,63
3,51	+	3,51
3,39	—	3,41

Bei allen drei Säuren finden wir dieselbe Aciditätstoleranz der wachsenden Zellen und zwar $P_H = 3{,}4$. Bemerkenswert ist auch, dass in den sauersten Versuchskolben, wo die Bakterien noch säuerten, die Gärung bei Abwesenheit grösserer Mengen Milchsäure zu niedrigeren Werten der schliesslichen Acidität führte, als bei den oben beschriebenen Versuchen Tab. I—II. Unter $P_H = 3{,}6$ konnte aber in keinem Fall eine Säuerung mehr festgestellt werden. Sowohl Wachstum als Gärung können also bei dieser Bakterie mit Sicherheit in saureren Lösungen zustandekommen als bei der natürlichen Säuerung der reinen Milch infolge der hemmenden Wirkung der undissoziierten Milchsäuremoleküle gefunden wird.

Tabelle XIII und XIV enthalten zwei ähnliche Versuche mit Bacterium casei ε. Bei dieser Bakterie dürfte man wohl eine weit grössere Aciditätstoleranz als bei Streptococcus lactis erwarten können. Wie aus den Tabellen hervorgeht, trifft diese Erwartung aber nicht zu, die Toleranz der wachsenden Zellen

gegen die H-Ionen ist ganz dieselbe. Der Hemmungswert der H-Ionen auf die Gärung ist bei dieser Bakterie die oben (Tab. III, IV und IX) gefundene Zahl $P_H = 3$.

Tabelle XIII..

Versuche mit HCl. *Bact.* ε bei 35°.

Anfängl. P_H	Entwicklung	Schliessl. P_H
4,50	+	2,96
4,15	+	3,01
3,83	+	2,98
3,45	+	2,98
3,10	—	3,08

Tabelle XIV.

Versuche mit H_3PO_4. *Bact.* ε bei 35°.

Anfängl. P_H	Entwicklung	Schliessl. P_H
4,53	+	3,03
4,12	+	3,03
3,85	+	3,06
3,55	+	2,98
3,16	—	3,13

Zuletzt habe ich untersucht, welche Alkalinitätsgrade die echten Milchsäurebakterien bei Einimpfen in alkalische Substrate zu überwinden imstande sind. Versuchsreihen mit Streptococcus lactis und Bacterium casei ε sind in den Tabellen XV und XVI zusammengefasst worden. Wegen der grossen Veränderlichkeit der Milch bei Zusatz von Alkali wurden diese Versuche mit Molke als Grundsubstrat ausgeführt.

Die Beobachtungen lassen eine sehr geringe Toleranz der untersuchten Stämme gegen überschüssige OH-Ionen erkennen. Bereits bei $P_H = 8$ ist Streptococcus lactis gelähmt. Bacterium

Tabelle XV.

Alkalitoleranz von *Str. l.* + 18°.

Anfängliches P_H:	6,9	7,4	7,8	8,2	8,7
Entwicklung:	+	+	+	—	—

Tabelle XVI.

Alkalitoleranz von *Bact.* ε. + 35°.

Anfängliches PH:	6,2	6,4	6,7	6,9	7,2	7,4
Entwicklung:	+	+	+	+	—	—
				Neutralpunkt		

casei ε erwies sich sogar von saurer Reaktion des Mediums unbedingt abhängig.

Es ist aber andererseits natürlich, dass die Alkalitoleranz der Milchsäurebakterien in hohem Grade von ihrer Virulenz = Wachstums- und Enzymbildungsgeschwindigkeit abhängen muss; sie dürfte deshalb von einem zum anderen Stamm innerhalb gewisser Grenzen variieren können. Bei meinen Arbeiten über die Alkalitoleranz der Hefen habe ich ausserdem in der Presshefe des Handels als ständige Infektion eine Art von Milchsäurestreptokocken gefunden, die bei der Züchtung in gewöhnlichen bakteriologischen Substraten biologisch nicht von Streptococcus lactis zu unterscheiden war, während sie als konstantes Artmerkmal eine sehr grosse Toleranz gegen Alkali besass, ein Umstand, der zu ihrer Entdeckung und zu einer bequemen Methode für natürlichen Reinzucht führte.

Literaturverzeichnis.

(1). W. van Dam. Biochem. Zeitschr. **87.** 107. (1918).
(2). H. v. Euler und O. Svanberg. Arkiv för kemi etc. **7.** No 11. (1918).
(3). H. v. Euler und O. Svanberg. Zeitschr. für physiol. Chemie. **102.** 176. (1918).
(4). O. Svanberg. Dissertation, 1918. Stockholms Högskola, Biokemiska avdelningen.

Tryckt den 10 januari 1919.

Uppsala 1919. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 5. N:o 3.

Wettervorhersage.

Vortrag gehalten auf dem skandinavischen Geophysikerkongress in Göteborg 28. August 1918.

Von

V. BJERKNES.

Möglicherweise führen mehrere Wege zu der Lösung der Aufgabe von einer befriedigenden Wettervorhersage. Vielleicht gibt es unter diesen auch bequeme Wege, bei denen man sich nicht um ein tieferes Verständnis der Erscheinungen, deren Entwicklung man voraussehen soll, zu kümmern braucht. Für denkbare bequeme Wege dieser Art habe ich persönlich kein Interesse, sondern nur für den Weg der geradeaus durch das unerbittliche Verlangen nach dem vollen Verständnisse führt.

Ist dieser Weg beschwerlich, so folgt man doch einem sicheren Leitfaden. Man weiss, dass alle atmosphärischen Prozesse nach den Gesetzen der Physik, besonders nach denen der Dynamik und der Thermodynamik, verlaufen. In Wirklichkeit besitzen wir deshalb jedes erforderliche Wissen, um das künftige Wetter zu bestimmen. Es ist in den Gleichungen der Dynamik und der Thermodynamik, oder allgemeiner in den Gleichungen der Physik, niedergelegt. Diese enthalten die Antwort auf jede Frage über das künftige Wetter, sofern uns nur die Beobachtungen die konkreten Daten geben, mit denen wir zu rechnen haben. Die Aufgabe reduziert sich deshalb auf zwei speziellere:

1. Die praktische: die Beschaffung der nötigen konkreten Daten durch die Beobachtungen.

2. Die theoretische: die Ausarbeitung der Methoden, um das in den Gleichungen enthaltene Wissen auf die Beobachtungen anwendbar zu machen.

Stellen wir diese Aufgabe in ihrer meist zugespitzten Form, als eine rein mathematische Aufgabe, so haben wir keine Hoffnung, sie in naher Zukunft gelöst zu sehen. Wenn wir sie aber in mehr praktische Formen überführen, so setzen wir in Wirklichkeit entlang des Weges fort, den die Meteorologen betraten, als sie synoptische Karten dem Studium der atmosphärischen Verhältnisse zu Grund legten, auf diesen Karten das barische Windgesetz entdeckten u. s. f. Wir brauchen deshalb nicht zu zweifeln, dass die Fortsetzung längs dieses Weges mit der Zeit zu Resultaten führen wird, die geeignet sind, auf die meteorologische Praxis zurückzuwirken.

In einem gewissen Grade hat sich auch dieses angefangen zu bestätigen. Noch vor wenigen Monaten lag mir jedoch der Gedanke, mich mit meteorologischer Praxis zu befassen, gänzlich fern. Als aber die kritische Zeit kam, wo alles. was man zum besten der Landwirtschaft tun konnte, zu bietender Pflicht wurde, fand ich es richtig, doch einen Versuch in dieser Richtung zu wagen. Allerdings war die Zeit lange noch nicht reif von dem Standpunkte meiner Arbeiten aus gesehen, und die äusseren Verhältnisse, unter denen der Versuch gemacht werden sollte, waren so ungünstig wie möglich. Es handelte sich um Wettervorhersage im westlichen Norwegen, das heisst in einem Distrikte, wo man selbst nicht in Friedenszeit die Aufgabe anzugreifen gewagt hatte, und wo jetzt in der Kriegszeit eben das fehlte, was nach jeder meteorologischen Erfahrung das wichtigste wäre, nämlich die Wettertelegramme von Westen, von den Brittischen Inseln, den Färöern und Island.

Was mir dennoch Hoffnung gab, waren einige unserer jüngsten Resultate.

Ein unvermeidliches Verlangen, wenn man auf dem streng theoretischen Wege vorwärts kommen will, ist, dass sämtliche Veränderlichen, welche in die Grundgleichungen der Aufgabe eingehen, vollständig in Betracht gezogen werden. Eine Veränderliche, die nicht mehr wie bisher ganz im Hintergrund bleiben durfte, war der Wind. Im Gegensatz zu Grössen wie Druck und Temperatur ist diese Grösse in der meteorologischen Praxis noch nicht zu synoptischer Darstellung gelangt. Diese synoptische Darstellung haben wir durch das Zeichnen von Karten der Stromlinien und Kurven der gleichen Windstärke gegeben.[1]

[1] Vergl. Dynamische Meteorologie und Hydrographie, Bd. II, Kinematik, Braunschweig 1913.

Die Stromlinienkarten enthielten — wie sich zeigte — eine Anzahl interessanter Singularitäten, die diskutiert werden mussten. Unter diesen traten gleich vom Anfang an die Konvergenz- und Divergenzlinien in den Vordergrund, d. h. Linien gegen die die Luft beiderseits einströmt oder von denen sie beiderseits abströmt. Sie zeigten sich schon auf den ersten Stromlinienkarten, die im Anfang dieses Jahrhunderts von meinem damaligen Mitarbeiter J. W. SANDSTRÖM gezeichnet wurden. Sie sind seither Gegenstand unserer steigenden Aufmerksamkeit gewesen, und zwar besonders im letzten Jahre, nachdem es einem meiner jetztigen Mitarbeiter gelungen war, das Gesatz für die Fortpflanzung dieser Linien aus dem allgemeinen Gesetze von der Wirbelbildung abzuleiten.[1] Es lautet in qualitativer Form einfach: Eine Konvergenzlinie wird sich nach rechts, eine Divergenslinie nach links bewegen für einen Beobachter, der in die Richtung des Windes sieht. Diese Bewegung wird mit einer Fortpflanzungsgeschwindigkeit vor sich gehen, die man, was das Hauptglied anbelangt, durch Ausmessen vom »Divergenz« und »Wirbel« in der nächsten Umgebung der Linien finden kann.

Um diese Resultate zu prüfen, mussten Beobachtungen von einem sehr dichten Beobachtungsnetze bearbeitet werden. Solche Beobachtungen wurden von den klimatologischen Stationen zweiter und dritter Klasse der skandinavischen Länder, aus den Journalen der Leuchtturmwächter uzw. gesammelt. Die erhaltenen Karten hatten noch nicht die genügende Genauigkeit, um eine quantitative Nachprüfung des Fortpflanzungsgesetzes zu ermöglichen. Sie hatten aber die nötige Schärfe, um ein wichtiges empirisches Gesetz mit voller Deutlichkeit hervortreten zu lassen. Zu jeder Zyklone, die nicht völlig stationär ist, sondern sich fortpflanzt, gehören zwei charakteristische Konvergenzlinien. Beide kommen von der rechten Seite der Zyklonbahn. Die eine kommt fast senkrecht. Die andere schmiegt sich dagegen um so dichter an die Zyklonenbahn, je mehr man sich dem Zyklonenzentrum nähert, um, wie es scheint, in diesem Punkte die Bahn zu tangieren. Sofern man deshalb genügende Beobachtungen hat, um diese Linie bis zum Zyklonenzentrum hinein zu zeichnen, so wird uns ihre Tangente in diesem Punkte die augenblickliche Fortpflanzungsrichtung der Zyklone zeigen. Mit Rücksicht hierauf können wir diese Konvergenzlinie die Lenklinie der Zyklone

[1] J. BJERKNES: Ueber die Fortbewegung der Konvergenz- und Divergenzlinien. Meteorologische Zeitschrift 1917, S. 345.

nennen. Gleichzeitig sollte es auf hinlänglich genauen Karten möglich sein, durch Ausmessen von Divergenz und Wirbel in der Umgebung der einen oder der anderen der beiden Konvergenzlinien die Geschwindigkeit zu bestimmen, mit der sich die Zyklone in der gefundenen Richtung fortpflanzt.

Die Bedeutung der beiden Konvergenzlinien wird noch mehr durch ihren thermischen Eigenschaften unterstrichen. Es zeigt sich, dass die warme Luft, die der Zyklone zugeführt wird, und ihr Energie erteilt, in den Sektor zwischen diesen beiden Linien

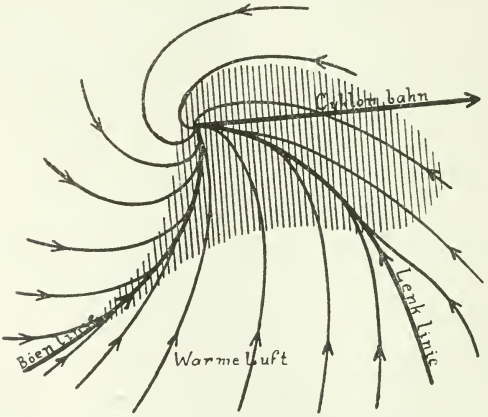


Fig. 1. Stromlinien einer Zyklone.

einströmt. Während der Fortpflanzung des zyklonischen Systems muss dabei die Lenklinie die Front einer warmen, und die andere Konvergenslinie die Front einer kalten Welle bilden.

Hieraus folgen wieder wichtige meteorologische Eigenschaften der beiden Linien. Die kalte Welle, die in der Regel schärfer markiert ist als die warme, wird von heftigem Regen begleitet. Dieser fällt von der warmen Luft, die von dem fortschreitenden kalten Luftkeil gehoben wird: er kommt oft als Gewitterböen von heftigen Windstössen begleitet. In Wirklichkeit deckt sich diese zweite Konvergenzlinie mit der Böenlinie, die man lange als häufigen Begleiter der Zyklonen gekannt hat. Auch die Lenklinie wird von Regen begleitet, jedenfalls hinlänglich nahe

an dem Zyklonenzentrum. Dieser Regen hat jedoch nicht denselben Charakter heftiger Böen. Er fällt nicht nur hinter, sondern auch bis zu 200 km oder mehr vor der Linie, und zwar von der warmen Luft, die der geneigten Grenzebene der unterliegenden, zurückweichenden kalten Luftkeil hinaufgleitet.

Offenbar stehen wir hier am Anfang einer Zyklonentheorie, die auf wirkliche Kenntnis der Erscheinungen zu begründen sein wird.[1] Es ist aber eine praktische Seite der Sache, die uns jetzt interessiert. Dass diese Resultate von grosser praktischer Bedeutung innerhalb eines ausgedehnten Beobachtungsnetzes sein werden, wo man die ganze Zyklone mit ihren beiden Fühlhörnern auf die Karte bekommt, ist klar. Aber diese freie Anwendung kann erst nach dem Kriege in Frage kommen. Jetzt dreht es sich um die Anwendung auf einem begrenzten Gebiete wie das westliche Norwegen, dessen Wetter hauptsächlich beherrscht wird von Zyklonen, die sich ausserhalb des Gebietes bewegen, das wir mit unseren eigenen Beobachtungen kontrollieren können. Und die Frage ist, ob wir vielleicht nicht in der Identifizierung der Konvergenzlinien der vorüberfahrenden Zyklonen ein neues Mittel haben, um die Vorhersage unter den schwierigen Verhältnissen zu unterstützen.

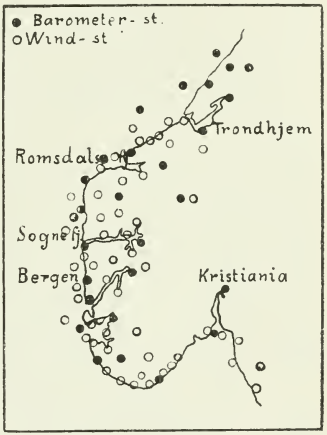


Fig. 2. Stationennetz.

Zur einleitenden Untersuchung dieser Frage erhielten wir Wettermeldungen von den Signalstationen der Flotte an der Küste im Bergen'schen Distrikt. Die Resultate zeigten sich ermunternd, und wir gingen weiter. Der Staat bewilligte die erforderlichen Geldmittel, und allmählich entstand das Stationennetz, das man auf der Fig. 2 sieht. Es ist viel dichter als irgend ein bisher für Wettervorhersage verwendetes Netz. Diese

[1] Vergl. J. BJERKNES: On the structure of moving cyclones. Geofysiske Publikationer N:o 2, Vol. 1. Kristiania 1919.

Dichte ist eine unerlässliche Bedingung für die Entdeckung und die Identifizierung der Konvergenzlinien, und zwar zugleich ein Schritt gegen die Erfüllung des allgemeinen Verlangens der Theorie, dass ein stetiges Bild des Zustandes der Atmosphäre zu Grund zu legen ist. Das Netz wird übrigens durch zwei Reihen Barometerstationen gekennzeichnet, eine auf den äussersten Inseln der Küste und eine in den tiefsten Fjords. Zwischen den Barometerstationen hat man eine grosse Anzahl einfacherer Stationen, die ohne Instrumente Wind und Wetter beobachten. Auf den äussersten Küstenstationen wird die Windrichtung sehr scharf mittelst Peilscheiben beobachtet, und zwar mit einer Genauigkeit von ungefähr 5 Graden.

Da das Netz an sich nie zu dicht werden kann, müssen die einzelnen Stationen so vollständige Erläuterungen wie möglich geben, nicht bloss über den Zustand der Atmosphäre an der Stelle selbst, sondern auch in deren Umgebung. Zwar geben unsere Instrumente wie Barometer oder Thermometer die Werte der gemessenen Grössen nur in einem Punkte. Die Beobachtung dessen, was wir das Wetter nennen, gibt aber dafür Anlass zu vollständigeren Mitteilungen. Unsere Beobachter sind deshalb nach und nach instruiert worden, nicht bloss Regen an Ort und Stelle anzugeben, sondern auch den innerhalb Sehweite fallenden Regen zu melden, mit Angabe der Himmelsgegend, wo er gesehen wird. Weiter wird die Wolkendecke nicht bloss nach den üblichen klimatologischen Regeln angegeben, sondern es wird auch die Himmelsgegend hinzugefügt, wo die Wolken oder die einzelnen Wolkenformen vorkommen. Und wenn der ganze Himmel bedeckt ist, aber nur ein kleiner Streifen am Horizont klar, so wird die Richtung gemeldet, wo das klare gesehen wird. Da man bei völlig freiem Horizont die Zirrusvolken auf mehr als 300 km sehen kann, und die niedrigeren Wolken auf entspreched kürzeren aber immer noch erheblichen Abständen, so wird man sehen, dass es sehr wohl möglich sein wird, ein Beobachtungsnetz einzurichten, das Mitteilung über das Aussehen des ganzen Himmels gibt.

Vor allem sind die Meldungen über das Aussehen des Himmels wichtig von den äussersten Küstenstationen. Denn hier gilt es die Ausdehnung der Beobachtungen zum äussersten in die unzugänglichen Gebiete hinein. Aber dann meldet sich die Frage: wonach soll man schauen äusserst am Horizont? Ist der Himmel völlig bedeckt, während sich ein heller Streifen

im äussersten Himmelsrande zeigt, so ist es klar, dass das Einmelden dieses klaren Streifens von grösster Bedeutung sein wird. Aber mehr im unklaren steht man zu der Frage, was an Tagen klaren Wetters gemeldet werden soll. Um hier Anhaltspunkte zu finden, habe ich die meisten unserer Küstenstationen besucht, und mich mit der Bewölkerung von Fischern und Seeleuten unterhalten. Denn es ist wohl bekannt, dass solche oft nach dem Aussehen des Himmels kommendes Wetter mit grosser Sicherheit vorhersagen können. Ich habe nach den Zeichen gefragt, die sie dabei zu Grund legen. Es ist nicht leicht, ein klares Bild davon zu bekommen. Offenbar wird ein ganzer Komplex kleiner Zeichen benutzt, und dazu mischt sich auch Aberglaube hinein. Aber nach und nach sind Anhaltspunkte für Beobachtungen hervorgetreten, die sich in unser System einfügen lassen.

Wenn es, wie man sagt, zu Regen oder Sturm »aufzieht», gehört unter die Zeichen meist auch ein dunkler Rand im Horizont. Ein Lots bei Lindesnes gab mit die charakteristische Erläuterung, dass wenn dieser Rand von Südwesten anrückt, so würde der Regen von Südosten losbrechen. Danach konnte ich nicht mehr über die Bedeutung des Randes in Zweifel sein: er muss von hohen Wolken gebildet sein, die entweder die Zyklone selbst oder eine deren Konvergenzlinien markiert. Denn diese Gebilde werden, eben wenn sie von Südwesten angerückt kommen, nach ihrer Ankunft Wind aus Südosten geben.

Nachdem ich hierüber zu Klarheit gekommen war, wurde eine Anzahl Küstenstationen instruiert, »Aufziehen» zu melden, wenn Zeichen dieser Art gesehen wurde. Die Meldungen sollten sich bald nützlich zeigen, und neue Fortschritte herbeiführen.

Selbstverständlich muss man hier mit Vorsicht vorgehen. Unsere Beobachter sind nicht wissenschaftlich ausgebildet, und wir, die wir nicht mit den Erscheinungen vertraut sind, wissen nicht, welche Art von Beobachtungen wir verlangen dürfen. Als ich aber bei einer späteren Gelegenheit einen Wachtmann ganz geradezu von der Höhe des Randes in Graden reden hörte, war der nächste Schritt gegeben. Hat der Rand die nötige Schärfe, um in dieser Weise besprochen zu werden, so muss man ebensogut den Abstand des Unwetters bestimmen können. Denn wir wissen, dass die Zirrusschicht, die, von der Seite gesehen, offenbar den Rand bildet, in einer Höhe von ungefähr 10,000 m über das Meeresspiegel gelegen ist. Dem-

entsprechend wurde der Abstandsmesser Fig. 3 konstruiert. Derselbe wird in 50 cm Abstand von dem Auge gehalten, in solcher Weise dass der untere dicke Strich gegen den Horizont gesehen wird. Die Zahl an demjenigen Teilstrich, der mit dem oberen Rande des dunklen Streifens zusammenfällt, wird dann den gesuchten Abstand in Neumeilen (zehn km) geben. Peilt man in dieser Weise von Zeit zu Zeit teils die Richtung, teils den Abstand der Wolkenbank, so wird man vollständig Besteck halten können über dessen Gang, und berechnen, ob und um welche Zeit es ankommen wird.

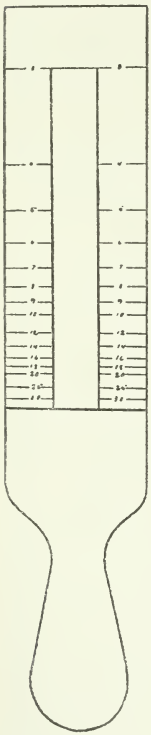


Fig. 3. Abstandsmesser.

Das Instrument wird jetzt an die Küstenstationen verteilt. Einzelmeldungen über die Lage solcher Wolkenbänke haben sich schon mehrmals nutzlich gewiesen. Mehr zusammengesetzte Meldungen, die zugleich ihre Kurs und Fahrt geben könnten, sind dagegen noch nicht eingelaufen.

Aber wie weit man auch in dieser Weise unter günstigen Umständen in den unzugänglichen Gebieten hineinspähen kann, so bleibt Wettervorhersage auf einem Vorpostengebiet wie das westliche Norwegen eine heikle Sache. Erst wenn man nebst nötigen äusserern Bedingungen den Ausgangszustand der ganzen Atmosphäre kennt, wird vom Standpunkt der Theorie aus der kommende Zustand in jedem Punkte zu jeder Zeit eindeutig gegeben sein. Je mehr der Bereich eingeengt wird, für den man den Anfangszustand kennt, um so mehr beschränkt sich nicht bloss der Bereich, für den Prognosen möglich sind, sondern auch die Zeit, für welche sie ihre Gültigkeit behalten werden. In 6—8 Stunden kann sehr wohl eine Zyklone, die ganz ausserhalb des Gebietes liegt, wo man ihre Wolkenbank unter günstigen Umständen noch erblicken kann, die Küste erreichen. Dadurch wird uns eine wichtige Beschränkung auferlegt: die Vorhersagen dürfen nur auf sehr beschränkte Zeit ausgegeben werden. Wir haben die kürzeste gewählt, die noch Nutzen

bringen kann: auf Grund der Beobachtungen um 8 Uhr morgens werden Vorhersagen für den Rest des Tages ausgegeben. Selbst dabei überschreiten wir eigentlich die Grenzen des streng Erlaubten.

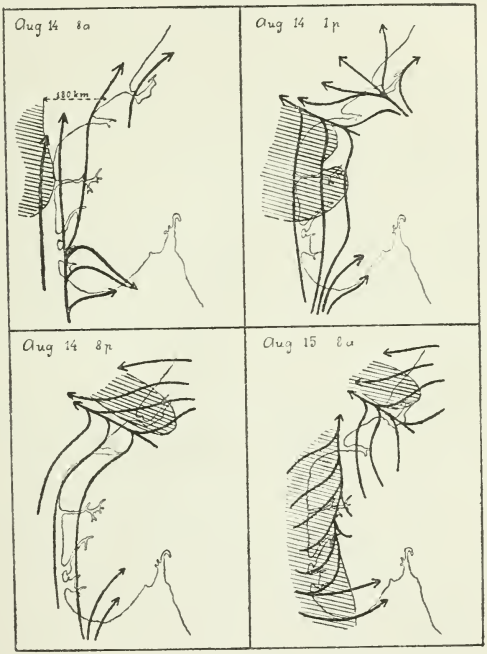


Fig. 4. Stromlinien und Regen 14. und 15. August 1918.

Ich werde ein Paar Beispiele geben von den Stromlinienkarten, die in Verbindung mit den zugehörigen Karten des Druckes, der Temperatur, der Barometertendenzen u. s. f. den Prognosen zu Grund gelegt werden.

In den Tagen 14. und 15. August kam ein besonders lehrreicher Fall (Fig. 4). Am 14. morgens hatte Regen auf der Westküste von Bergen und nordwärts begonnen. Gleichzeitig war von einer Station auf der Romsdalsküste Wolkenbank in

180 km Abstand gegen Westen gemeldet worden. Dieses gab eine bedeutende Verlängerung des Regengebietes nordwärts über die See. Das Barometer fiel schnell auf der Westküste, langsamer auf der Romsdalsküste. Dies schien auf eine Zyklone mit Kurs südwärts längs der Küste hinzudeuten. Der Umstand, dass keine der Konvergenzlinien der Zyklone erkennbar waren, konnte auch in gleicher Richtung gedeutet werden. Denn diese Linien kommen auf der linken Seite der Zyklonenbahn nicht vor.

Die Mittagskarte desselben Tages zeigt immer noch einen langsamen Barometerfall auf der Romsdalsküste, einen sehr starken dagegen auf der Westküste. Dies schien wieder auf eine Bewegung des Niederdrucksgebietes gegen Süden hinzudeuten. Indessen zeigt die Windkarte, dass eine deutliche Konvergenzlinie auf der Romsdalsküste gelandet ist. Die Temperatur ist 2—3 Grad wärmer hinter dieser Linie als vor derselben, die Linie ist also unzweifelhaft eine Lenklinie. Und nach der Lage dieser Linie sollte sich die Zyklone gegen Osten, nicht gegen Süden fortpflanzen. Die Zeichen scheinen sich zu widersprechen, und es fragt sich, welches man als das entscheidende ansehen soll.

Die Abendkarte desselben Tages zeigt, dass sich die Lenklinie ein guten Stück gegen Osten verschoben hat. Gleichzeitig ist ihre Eigenschaft als Linklinie noch mehr unterstrichen worden durch Regen von der schiefen Ebene vor derselben. Indessen ist der Barometerfall fortwährend an der Westküste am stärksten gewesen, auf der Romsdalsküste viel schwächer. Der Barograph in Bergen zeigte einen äusserst scharfen Fall. Dies scheint also fortwährend auf eine Bewegung der Zyklone gegen Süden hinzudeuten. Soll man jetzt dem Barometer sein Vertrauen schenken, oder soll man glauben, dass die Zyklone ihre Lenklinie folgen wird?

Die folgende Morgenkarte gibt die Antwort: Die Lenklinie hat ihren Weg ungestört gegen Osten fortgesetzt, und jetzt ist auch die Böenlinie nachgefolgt, und zwar auf der Westküste gelandet. Ihr Vorrücken gegen Osten, nicht eine Bewegung der Zyklone gegen Süden war die Ursache des auffälligen Barometerfalles auf den Stationen der Westküste. Gleich nach dem Vorbeiziehen der Linie auf der Westküste hat der Barometerfall hier aufgehört, während er auf der Romsdalsküste fortgesetzt hat. Die beiden Konvergenzlinien gestatten jetzt einfach die Lage der Zyklone auf dem Meere zu peilen. Die

Linien liegen typisch wie auf der schematischen Figur, die Lenklinie mit dem Regengebiet vor sich, die Böenlinie mit dem Regengebiet hinter sich. Die Luft vor der Lenklinie und hinter der Böenlinie ist kalt, die Luft zwischen beiden Linien ist warm. Dass jeder Regen in dem Gebiet zwischen den beiden Linien aufgehört hat, verdankt man unzweifelhaft dem Föhnwirkung in der von den Gebirgen herabströmenden Luft.

Am nächsten Tage hat die Zyklone ihre Bewegung gegen Osten fortgesetzt zur Küste nördlich Trondhjem. Hier ist sie ausgestorben, während dafür eine neue Zyklone auf der schwedischen Seite des Gebirgsrückens entstanden ist — wie es scheint die gewöhnliche Weise der Zyklone Gebirgsrücken zu überschreiten.

Während die Zyklone ihren Druck gegen die West- und die Romsdalsküste ausgeübt hat, war das Wetter im ganzen östlichen Norwegen heiter, nur mit ein wenig Regen in den obersten Tälern am nächsten des Gebirgsrückens. Dasselbe überwiegend trockene Wetter hat man sicher auch im mittleren und südlichen Schweden und in Dänemark gehabt. Die Vorhersagen der schwedischen und dänischen Meteorologen in diesen Tagen sind mir unbekannt. Jedenfalls wäre es ihnen nicht zu verdenken gewesen, wenn sie, mit Stütze in den Barometerfällen auf der norwegischen Küste, alle Gebiete vor Regen gewarnt hätten. In Kristiania ist man jedenfalls in die Falle gegangen. Der tragische Grund war, dass die meisten Mittagstelegramme am 14. von der Romsdalsküste mit so grosser Verspäterung eingetroffen waren, dass die wirkliche Karte mit der unverkennbaren Konvergenzlinie noch nicht vorlag zur Zeit, wo die Zentrale in Bergen ihren Situationsbericht an die Zentrale in Kristiania abgab. Die Prognose für das östliche Norwegen würde deshalb auf die Gefalle der Barometer begründet, und ging auf Regen über das ganze Gebiet mit Ausnahme der obersten Täler hinaus — gerade der Gegenteil von dem, was wirklich eintraf.

Nicht am wenigsten durch diese Fehlerprognose wird aufs stärkste unterstrichen:

1. Die Wichtigkeit einer scharfen Wache auf der norwegischen Küste, nicht bloss für die Wettervorhersage an Ort und Stelle, sondern gleich viel für das östliche Norwegen und für das ganze Nordeuropa.

2. Die Wichtigkeit des dichten Beobachtungsnetzes, das allein die Identifizierung der beiden charakteristischen Konvergenzlinien der Zyklone ermöglicht.

3. Die Wichtigkeit dieser beider Linien, *durch die uns die Zyklone selbst ihren Kurs mitteilt.*

Die Erfahrungen des Sommers haben reichliche Belege dafür gebracht, in welchem Masse das Wetter im westlichen Norwegen von Konvergenzlinien beherrscht wird, die das Land während der Vorbeifahrt der Zyklone bestreichen.

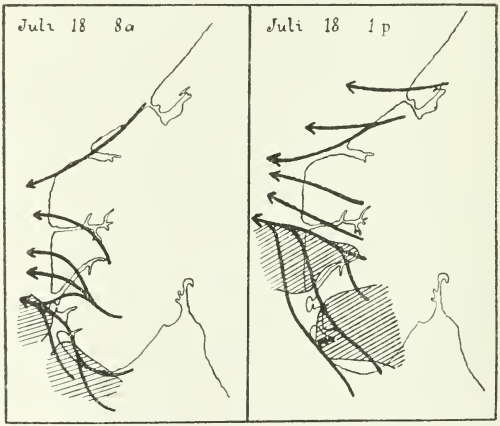


Fig. 5. Stromlinien mit Regen 18. Juli 1918.

Ich werde das vorangehende Beispiel mit einem einfacheren ergänzen. Am 18. Juli morgens wurde Regen auf der Südwestküste und Barometerfall beiderseits der Südspitze Norwegens gemeldet. Die Windkarte (Fig. 5) zeigte, dass eine Konvergenzlinie gelandet war, und durch den Temperaturfall wurde diese als eine Böenlinie gekennzeichnet. Die Lenklinie konnte folglich nur parallel der Küste nordwärts zeigen, und die unbekannte Zyklone musste diesen Weg gehen. Mit dem empirischen Kenntsnisse der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Böenlinien wurde die Prognose gestellt: mehr Regen auf der Südwestküste, baldiger Regen im nächst nördlicheren Warnungsdistrikt, Regen nach Mittag im Gebiete um Sognefjord, u. s. f.

Wie die Mittagskarte zeigt, hat der Regen um 1 Uhr mittags eben die Mündung der Sognefjord erreicht, und er setzte während des Nachmittages weiter gegen Norden fort. Ich besuchte später zufälligerweise eine Stelle, wo entweder diese oder eine ganz ähnlich lautende Warnung ihren Nutzen getan hatte. Durch die Vorhersage beunruhigt fingen die Bauern an, trotz des schönen Wetters schon Vormittags das Heu zu bergen, und wie es sich zeigte eben zur rechten Zeit.

Solche Prognosen mit Zeitangaben sind natürlich nur verhältnismässig selten gegeben worden, haben aber immer sehr gut gestimmt. Und wenn wir in allgemeinen die Resultate des für das westliche Norwegen improvisierten Wetterdienstes überblicken, so sind sie trotz aller Anfangsschwierigkeiten überraschend günstig ausgefallen. Eine Statistik ausgearbeitet durch einen Vergleich der Vorhersagen mit den später eingelaufenen Mittags- und Abendmeldungen zeigen die folgenden Treffprozente für die acht verschiedenen Warnungsdistrikte von der Südspitze Norwegens bis nördlich Trondhjem:

81,3 72,2 77,1 93,6 86,4 79,5 88,7 84,0 %.

Wenn die Resultate für die drei südlichsten Distrikte weniger günstig als für die nördlicheren ausgefallen sind, so ist ein wesentlicher Grund, dass sie meistens schon vor dem Einlaufen der dänischen Telegramme ausgegeben werden mussten. In Mittel ergeben sich für den ersten Monat des Versuches die Treffprozente 83,7, und wenn sich die Resultate schon jetzt, während man als Folge des Krieges so zu sagen mit verbundenen Augen arbeiten muss, so ist man berechtigt, gute Hoffnungen für die Zeit zu hegen, wenn einmal in der Zukunft das Stationsnetz wieder seine alte Ausdehnung erhalten kann.

Indessen wird das System selbst dann gewisse Schwächen behalten. Je kleiner die Zyklone werden, und je mehr lokalen Ursprunges, um so schwieriger wird es, sie zu kontrollieren. Solche diminutiven Zyklone sind sehr häufig. Man ahnte sie früher nicht. Sie sind durch die groben Maschen des alten Beobachtungsnetzes hindurchgeschlüpft. Mit unserem dichteren Netze können wir sie zu einem gewissen Grade verfolgen, und zwar um so mehr, je dichter wir die Maschen des Netzes machen.

Aber zuletzt begegnet man die Grenze des Möglichen. Man kann nicht das Netz hinlänglich dicht machen, um jeden lokalen Regenschauer vorauszusagen. Aber hier ist ein Weg zur Vervollständigung des Systems denkbar, der hoffentlich schon im nächsten Sommer versucht werden wird.

Einen ähnlichen Überblick über den Himmel wie von den Küstenstationen, nur noch weiter, hat man von günstig gelegenen Gebirgsgipfeln. Ein jeder der in den Gebirgen gewandert hat, weiss, dass man in grossen Abständen wandernde Regenschauer sehen kann. Die Aufgabe wird dann geeignete Methoden zu schaffen, um ihre Bahnen zu bestimmen, ganz wie man von den Küstenstationen aus die Bahnen der fernen Gewitterbanken bestimmen kann. Diese Aufgabe hat eine einfache Lösung. Studiert man die Aussicht vom Gebirgsgipfel auf Grundlage einer guten Karte, so kann man unzählige Punkte im Gelände identifizieren, Gebirgsgipfel, Gebirgsrücken, Flüsse, Seen, Städte, Dörfer, Kirchen u. s. f. Man kann auf der Karte alle besonders charakteristische Linien aufziehen, und alle erkennbaren Punkte markieren, und im Gegensatz dazu alle Gebiete, die man nicht sieht, schraffieren. Wenn dann der Regenschauer fortschreitet, wird der Beobachter den gegen ihn gewendeten Teil seiner Frontlinie zeichnen können. Tut er dieses von Stunde zu Stunde, wird er sehen, wie sich der Schauer fortbewegt und sich entwickelt, welche Distrikte bedroht werden, und wie bald sie der Regen erreichen wird.

Ein Beobachter auf einer solchen Gebirgsstation wird nicht bloss unschätzbare Meldungen an die Zentrale senden können. Er wird auch den Umweg über die Zentrale vermeidend direkte Warnungen an die bedrohten Stellen senden können. Von einer verhältnisweise kleinen Anzahl von zusammenwirkenden und einander ergänzenden Gebirgsstationen dürfte es in dieser Weise möglich sein, einen Warnungsdienst wegen lokaler Regenschauer für den grösseren Teil des Landes zu organisieren.

Zusatz Oktober 1918. — Für dieselben acht Warnungsdistrikte wie oben haben sich für die Monate August und September die folgenden Trefíprozente ergeben.

Aug.	85,1	77,7	83,3	79,5	85,1	92,4	90,7	96,3
Sept.	94,0	94,0	92,0	96,0	90,0	94,0	88,0	88,0

Die mittleren Treffprozente für die drei Sommermonate werden also: Juli 83,7, August 86,3, September 92,0. Der bessere Erfolg gegen Ende des Sommers beruht vor allem auf den Erfahrungen vom 14. und 15. August, da man von da ab mit steigendem Zuversicht in zweifelhaften Fällen die Vorhersage auf die Lenklinie begründet hat.

Tryckt den 16 januari 1919.

Uppsala 1919. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 5. N:o 4.

Eine elektro- und thermochemische Untersuchung der Kette Cu resp. Cu-Amalg. $|CuSO_4 - Hg_2SO_4|Hg$.

Von

L. W. ÖHOLM.

Mitgeteilt am 9. Okt. 1918 durch Å. G. EKSTRAND und H. v. EULER.

Durch die genauen und umfassenden Arbeiten, die über das Clark-Normal ausgeführt sind, ist die eine Hälfte der Daniell-Zelle in elektrochemischer Hinsicht allseitig untersucht. Dagegen ist die andere Hälfte vorläufig nur ziemlich oberflächlich behandelt worden. MAC INTOSH[1] hat einige Messungen betreffend die Kombination $Cu|CuSO_4 Aq|Hg_2SO_4|Hg$ angestellt, um zu erfahren, ob sie sich als Normal eignen sollte. Die von ihm zusammengestellten Elemente waren nicht mit Kupfersulfatkristallen und gesättigter Lösung sondern nur mit bei höherer Temperatur gesättigter $CuSO_4$-Lösung gefüllt. Ebenso hat COHEN[2] bei einer Untersuchung der Thermodynamik des Daniell-Elements einige Bestimmungen genannter Zelle gewidmet und dazu unter einer kürzeren Zeit zwei Zellen des Typus

$$Cu\ 12\ \%\ Amalg\ |CuSO_4|Hg_2SO_4|Hg$$

[1] Journ. phys. chemistry 2, 185 (1898), Proc. Roy. Soc. 62, 117 (1897).
[2] Z. f. phys. Chemie 60, 706 (1907).

gemessen. Die EMK der beiden letzteren zeigten mit einander gut übereinstimmende Werte. Bei 15° C, z. B. war die Spannung 0,3533 Volt ± 0,3 Millivolt. Wie sich diese Zellen nach einiger Zeit verhielten, geht aus den Messungen, welche nur zwei Tage dauerten, nicht hervor.

In Folgendem werden deswegen einige Resultate mitgeteilt, die aus einer genaueren Untersuchung des Kupfersulfatelementes, d. h. der Kombination

$$\text{Cu resp. Cu-Amalg} \mid CuSO_4 — Hg_2SO_4 \mid \text{Hg},$$

erhalten wurden.

Diese Untersuchung schliesst sich einige von dem Verfasser früher ausgführte Untersuchungen betreffs verschiedene Cd-Kombinationen[1] an, aus welchen unter anderem hervorging, dass nicht nur die Kadmiumsulfatzelle die für eine Normale notwendige Eigenschaften zeigt, sondern auch mehrere andere, vor allem die Kloridzelle. Deswegen war es vom Interesse zu sehen, wie sich eine Kupfersulfatzelle, besonders eine solche des Normal-Typus, in elektromotorischer Hinsicht verhalten würde.

In angeführter Arbeit ist sowohl die Messmethode wie die Zusammenstellung der Elemente genau beschrieben, weswegen diese Umstände hier nur kurz berührt werden.

Das angewandte Kupfermetall war elektrolytisch dargestellt, von KAHLBAUM's bestem Präparat, ebenso das Sulfat $CuSO_4 . 5\,H_2O$, welches noch ein paarmal umkristallisiert wurde. Das als positive Elektrode und für Darstellung vom Kupferamalgam und Merkurosulfat benutzte Quecksilber wurde erst durch Schütteln mit angesäuerter Merkuronitratlösung gereinigt und dann zweimal im Vakuum destilliert. Das Sulfat erhielt man einfach durch Erwärmung von Quecksilber in reiner konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad. Das auskristallisierte Salz wurde gereinigt und eine längere Zeit im Mörser mit destilliertem Wasser bearbeitet. Bei der Bereitung der »Paste» folgte noch eine Bearbeitung mit Quecksilber und der Kupfersulfatlösung, womit das Element gefüllt werden sollte. Dies Quecksilbersulfat wurde doch nur bei der Zusammenstellung der Elemente der zweiten Serie benutzt. Für die Elemente der ersten hatte ich noch KAHLBAUM's Präparat.

[1] Acta Soc. Scient. Fennicæ, Tom. XLI, N:o 1 (1912).

Das Kupferamalgam stellte ich elektrolytisch dar, wobei hauptsächlich eine von COHEN[1] früher beschriebene Methode befolgt wurde. Doch wurde jetzt eine etwas niedrigere Stromdichte benutzt, damit das ausgefällte Metall unter der Zeit der Ausfällung gut in die Quecksilbermasse hineindiffundieren sollte. Sonst entsteht bisweilen ein metallisches oder pulverförmiges Kupferlager auf dem Quecksilber oder es bilden sich feste Klumpen in der Masse. Dann bekommt man kein homogenes Amalgam und wird dies nachher mekanisch bearbeitet, scheidet sich immer ein Teil Kupfer aus. Bei der Anwendung von hinreichend schwachem Strom kann man diesen Übelstand hauptsächlich vermeiden. Doch scheint es, als ob das Kupferamalgam nicht ganz homogen verbleiben sollte. Nach einiger Zeit bildete sich immer ein dünnes Kupferhäutchen auf der Oberfläche des Amalgams. Dies erschien nicht, löste sich wahrscheinlich, wenn das Amalgam mit einer Kupfersulfatlösung bedeckt war. Der Kupfergehalt betrug bei den Zellen der ersten Untersuchungsreihe 12 %, bei den der zweiten 10 %. In angeführter Arbeit (S. 718) hat COHEN gezeigt, dass die EMK von der Zusammensetzung des Amalgams zwischen 1 % bis 16 % Kupfergehalt unabhängig ist. Seine Messungen sind jedoch nicht genügend genau, um dies Verhältnis ganz sicher festzustellen. Doch findet man, dass eine Spannungsdifferenz, falls eine solche vorkommt, zwischen 10 % und 12 % Cu äusserst minimal sein muss.

Die in Folgendem angeführten Messungen, die ungef. drei Monate dauerten, sind mit Hülfe desselben Apparates ausgeführt wie die der Cd-Elemente. Die Zellen wurden die ganze Zeit in einem Thermostat gehalten, dessen Temperatur sich ausserordentlich konstant hielt. Die Wärmegrade, bei welchen die Untersuchung ausgeführt wurde, lagen in der Nähe von 10°, 15°, 17°, 20°, 25° und 30°. Dazu wurden einige Zellen bei ungef. 0° gemessen. Bevor man die Temperatur des Thermostates mit 5° erhöhte oder erniedrigte, wurden Messungen mehrmals unter zwei Tagen vorgenommen.

In diesem Zusammenhang wird nur die Untersuchung der Elemente vom Normaltypus angeführt. Was die Zellen mit verdünnten Lösungen anbelangt siehe: »Öfversigt af Finska Vet. Soc. Förhandlingar, Bd LIX 1916—1917. Afd. A. N:o 15».

[1] L. c., S. 715.

Die erste Mess-serie: Elemente vom Normaltypus.

Vier Zellen vom Normaltypus *A*, *B*, *C* und *D* wurden untersucht. Bei *D* war der Cu-Pol ein Kupferdraht, bei den übrigen 12 % Amalgam.

Element A.

Tag	t^0	Volt	Tag	t^0	Volt
III 2	20,0	0,35046	IV 20	19,75	0,35042
10	19,8	35045	21	25,0	34707
15	14,8	35356	22	25,0	34704
18	20,0	35030	24	29,9	34373
22	24,8	34726	28	24,9	34708
24	29,9	34376	28	19,1	34970
26	24,7	34730	V 1	20,05	35023
26	19,7	35049	3	16,7	35242
28	13,7	35432	7	14,7	35351
IV 9	15,0	35232	9	10,4	35610
11	12,3	35507	27	17,3	35201
12	10,8	35593	28	in Eis	36140
15	9,3	35684		während	36142
17	14,8	35354		2 Tage	

Wenn man $E_{20^\circ} = 0{,}35030$ Volt setzt und bei der Berechnung die in der vorhergehenden Tabelle angeführten Voltzahlen für die verschiedenen Temperaturen benutzt, so erhält man für die Zelle *A* folgende Temperaturformel:

$$E_t = 0{,}35030 - 0{,}00064\ (t - 20^\circ) - 0{,}0000025\ (t - 20^\circ)^2.$$

Die nach der Formel berechneten Werte stimmen mit den direkt beobachteten gut überein, was aus der nachstehenden Tabelle hervorgeht.

	Ber.	Beob.
10,4°	0,3562 —	0,3561 Volt
14,8	0,35356 —	0,35354 »
17,0	0,35220	0,35221 »
20,0	0,35030	0,35030 »
25,0	0,34704	0,34704 »
29,9	0,34372	0,34373 »

Die Spannung hielt sich nahezu konstant. Kurz nach der Zusammensetzung des Elementes wurde doch eine Abnahme von ungef. 0,00015 Volt notiert und während der zwei ersten Monate sank die *EMK* noch um ungef. 0,00004 Volt.

Element B.

Tag	t^0	Volt	Tag	t^0	Volt
III 20	19,5	0,35054	IV 21	25,0	0,34684
22	24,8	34720	22	24,9	34689
18	20,0	35026	24	29,9	34351
24	29,9	34370	28	24,9	34681
25	24,6	34727	28	19,1	35012
26	19,7	35039	29	20,1	34997
28	13,6	35413	V 1	20,05	34997
IV 9	15,0 +	35325	3	16,7	35222
11	12,3	35490	7	14,7	35332
12	10,8	35583	9	10,4	35640
15	9,3	35669	27	17,2	35166
17	14,8	35335	28	in Eis während 2 Tage	36500
18	10,2	35602			36550

Die *EMK* der Zelle nahm während zweier Monate mit ungef. 0,3 Millivolt ab und war sonst etwas niedriger als die der Zelle *A*. Nur im Eiswasser trat ein etwas höheres Potential hervor. Wird als Mittelwert bei 20° 0,35010 Volt genommen, erhält man nach der Methode der kleinsten Quadrate dieselbe Temperaturformel als für *A*:

$$E_t = 0{,}35010 - 0{,}00064\ (t - 20^\circ) - 0{,}0000025\ (t - 20^\circ)^2.$$

Die nach dieser Formel berechneten Werte stimmen mit den beobachteten gut überein.

	Ber.	Beob.
10,2°	0,3561	0,3560
14,8	0,35336	0,35335
20,0	0,35010	0,35010
25,0	0,34684	0,34684
29,9	0,34352	0,34351

Element C.

Tag	t^0	Volt	Tag	t^0	Volt
III 18	20,0	0,34986	IV 22	24,9	0,34655
20	19,5	34992	24	29,9	34323
22	24,8	34653	28	24,9	34633
23	29,95	34334	28	19,1	34984
25	24,6	34670	V 1	20,05	34966
26	19,7	34978	3	16,7	35162
28	13,6	35344	7	14,7	35270
IV 9	15,0 +	35274	9	10,4	35592
12	10,8	35522			
17	14,8	35296	27	in Eis	36717
20	19,75	34994			36729
21	25,0 —	34647			

In elektromotorischer Hinsicht stand dies Element den Zellen *A* und *B* nach. Die Spannung fiel 0,1 bis 0,2 Millivolt während zweier Monate und war dazu ungef. 0,0005 Volt niedriger als die des Elementes *A*. Auch der Wert 20° konnte man nicht ganz genau feststellen. Wählen wir 0,34978 Volt und berechnen nach der für *A* und *B* gültigen Temperaturformel

$$E_t = 0{,}34978 - 0{,}00064\ (t - 20^\circ)\ - 0{,}0000025\ (t - 20^\circ)^2,$$

bekommen wir folgende Werte

	Ber.	Beob.
10,4°	0,3557	0,3558
14,8	0,35304	0,35296
20,0	0,3498	0,3497—0,3498
25,0	0,34652	0,34647
29,9	0,34320	0,34323

Die Übereinstimmung zwischen den für verschiedene Temperaturen berechneten und den beobachteten Voltwerten ist somit schlechter als bei *A* und *B*, denn die Differenzen betragen nahe 0,1 Millivolt. Worauf dies beruht, ist schwer zu sagen. Die Zelle *C* wurde gleichzeitig mit *B* und unter Anwendung desselben Materials aufgebaut.

Im allgemeinen findet man doch, dass die Spannung der hier untersuchten Kupfersulfatelemente vom Normaltypus während der drei Monate, die die Untersuchung dauerte, ziemlich konstant verblieb. Man muss auch dabei beachten, dass bei der Zusammenstellung keine ganz spezielle Vorsichtsmassregeln getroffen wurden. Eine schwache Abnahme der *EMK* tritt jedoch bei allen hervor, besonders anfangs. Sie zeigten auch nicht ganz genau dieselbe Spannung, trotzdem die Zusammensetzung der Zellen dieselbe sein sollte. Dies kann vielleicht auf irgend eine Ungleichförmigkeit des Amalgams beruhen. Die Zelle *A* zeigte somit bei 20° die höchste *EMK* 0,3503 Volt, *B* wieder 0,3501 und *C* nur 0,3498 Volt. Die Differenzen betragen allerdings nur zehntel Millivolt; sind doch genügend hervortretend. Dieselbe Temperaturformel scheint für alle drei gültig zu sein.

Was die Zellen sonst anbelangt, stellte sich die *EMK* bei grösseren Temperaturvariationen verhältnismässig langsam ein. Dies geht z. B. aus dem Versuche vom 28 April hervor, da der Wärmegrad schnell von 24,9° au 19,1° erniedrigt wurde. Hierbei erhielt man für *A* die Spannung 0,34970 — anstatt 0,35089 Volt, für *B* 0,35012 — anstatt 0,35069 — und für *C* 0,34984 — anstatt 0,35037 Volt. Bei einer so bedeutenden Temperaturveränderung müssen mehrere Stunden vergehen, ehe das System das dem in Frage kommenden Wärmegrad entsprechende Gleichgewicht angenommen hat. Inzwischen sind die Messresultate nicht schlechter als die, welche man bei den ersten Untersuchungen über z. B. Zink- und Kadmiumsulfatnormalen

bekam und vorläufig spricht nichts gegen die Anwendbarkeit des Kupfersulfatelementes als Normalzelle, wenn es nur unter Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln zusammengestellt wird.

Wie schon erwähnt, hat COHEN bei einer Untersuchung der Thermodynamik des Daniellelementes drei Cu-Zellen desselben Typus als *A, B* und *C* elektromotorisch gemessen. Vergleichen wir die von ihm angeführten Werte mit den von mir erhaltenen, ist die Übereinstimmung sehr gut, wenn man die Voltwerte des Elementes *A* beachtet. Zieht man jedoch alle Messresultate in Betracht, sind die von mir gefundenen Spannungen ein paar Millivolt niedriger. Hier ist zu bemerken, dass COHEN nur vier Dezimalstellen anführt und dass seine Messungen nur zwei Tage dauerten. Daraus kann man somit keinen Schluss ziehen betreffs des Verhältnisses der Elemente während einer längeren Zeit. Während der zwei ersten Tage nach der Zusammenstellung machte ich keine Bestimmungen und es zeigte sich, dass die Spannung durchgehend anfangs etwas abnahm.

Element D (Cu-Pol).

Tag	t^0	Volt	Tag	t^0	Volt
III 24	29,9	0,34817	IV 24	29,9	0,34767
26	24,7	35175	28	24,9	35101
26	19,7	35540	28	19,1	35534
28	13,6	36002	29	20,1	35424
IV 9	15,0 +	35800	V 1	20,05	35419
11	10,2	36120	3	16,7	35615
16	14,75	35796	7	14,7	35714
17	14,80	35798	27	17,2	35380
20	19,75	35465	28	in Eis während 2 Tage	37682 —
21	25,0 —	35113			37686

Die Zelle *D*, deren negative Pol aus einem Kupferdraht bestand, gibt somit eine etwas höhere elektromotorische Kraft an als die Elemente mit 12 % Amalgam. Der Unterschied ist ungef. 4 bis 5 Millivolt. Die Spannung dieser Zelle nahm allmählich während der ganzen Untersuchungszeit ab, anfangs mit ungef.

0,0006 Volt bei 25° und später mit ungef. 0,0008 Volt (15°). Auch hier ist der Temperaturkoeffizient negativ, 0,0007 — bis 0,00075 Volt/grad. Bei niedrigen Wärmegraden 0°—10° scheint er numerisch etwas grösser zu sein. Diese letztgenannten Messresultate sind jedoch unsicher und auch bei höheren Wärmegraden gab die Zelle oft unbeständige Werte, warum keine sichere Temperaturformel für dieses Element ausgerechnet werden kann.

Auch diese Untersuchung zeigt somit, dass das von MAC INTOSH vorgeschlagene Normalelement nicht anwendbar ist. Dass die Spannung auch bei den von ihm aufgebauten Elementen bedeutend variierte, geht aus den Messungen hervor. Er bekam somit z. B. bei 17,5° einen höheren Wert der EMK als bei 17,0°, obschon der Temperaturkoeffizient negativ ist. Er glaubt, dass die Spannung zehn Tage nach der Zusammenstellung der Zelle konstant wurde, was wohl kaum zutrifft.

Vergleicht man die oben gefundenen Werte der EMK mit denen von MAC INTOSH, findet man, dass seine etwas (0,005 Volt) höher ausfielen, was wohl darauf beruht, dass seine Elemente keine Kupfersulfatkrystalle enthielten. Die Temperaturkoeffiziente sind ungef. gleich.

Setzt man $E_{20°} = 0{,}3542$ Volt

$$\frac{dE}{dT} = -0{,}00072$$

und berechnet die *chem. Energie* dieser Zelle in Kal., bekommt man

26048 Kal.

Eine thermochemische Berechnung gibt

26107 Kal.

Die Übereinstimmung ist besonders gut, da man beachten muss, dass die Spannungswerte der Zelle D doch ziemlich variabel ausfielen.

Die Messungen der zweiten Serie.

Um irgend einen Begriff zu bekommen von der Reproduzierbarkeit der Elemente und um die oben angeführte Untersuchung zu kontrollieren, wurden ein Jahr später drei ähnliche Elemente α, β und γ aufgebaut und gemessen. Bei α und β war der negative Pol 10 % Amalgam, bei γ ein Kupferdraht. Das hier benutzte Merkurosulfat war das von mir auf angegebene Weise dargestellte Präparat. Messungen wurden täglich während zweier Monate gemacht. Des Raumes wegen werden die Messzahlen selbst nicht hier aufgenommen, sondern nur eine kurze Zusammenfassung der Resultate der Untersuchung.

Die Zelle α.

Die Spannung verblieb die ganze Zeit konstant. Der wahrscheinliche Wert bei 20° war $E_{20°} = 0{,}35035 \pm 0{,}00003$ Volt. Eine Berechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate gab folgende Temperaturformel:

$$E_t = 0{,}35035 - 0{,}000644\ (t - 20°) - 0{,}0000014\ (t - 20°)^2 \text{ Volt.}$$

Wie ausgezeichnet die berechneten mit den beobachteten Werten übereinstimmen, zeigt folgende Tabelle

	Ber.	Beob.
9,8°	0,35677	0,35677
14,7	0,35371	0,35370
15,0	0,35353	0,35352
20,0	0,35035	0,35035
25,0	0,34710	0,34710
30,0	0,34377	0,34379

Die Zelle β.

Obschon das Element gleichzeitig und aus demselben Material als α aufgebaut war, zeigte es doch eine etwas niedrigere *EMK*. Dazu nahm die Spannung während der vier ersten

Wochen etwas ab, ungef. 0,1 Millivolt. Später verblieb sie konstant.

$E_{20°} = 0{,}34950$ Volt, somit 0,85 Millivolt niedriger als die der α. Doch scheint dieselbe Temperaturformel auch hier gültig zu sein:

$$E_t = 0{,}34950 - 0{,}000644\ (t - 20°) - 0{,}0000014\ (t - 20°)^2 \text{ Volt.}$$

Die Übereinstimmung zwischen den ber. und beob. Voltzahlen ist gut, da man doch beachten muss, dass die EMK während der Zeit der Messungen nicht ganz konstant ausfiel:

	Ber.		Beob.
10,0°	0,35580	9,8°	0,35578
15,0	0,35268		0,35266
20,0	0,34950		0,34950
25,0	0,34624		0,34620
30,0	0,34292		0,34293

Die Zelle γ (Cu-Pol).

Das Element verhielt sich im allgemeinen wie D. Die Spannung variierte bedeutend und die EMK war ungef. 0,004 Volt höher als die der Zellen α und β. $E_{20°} = 0{,}3540$ Volt und der Temperaturkoeffizient $= -0{,}0007$ Volt/Grad.

Vergleicht man die Resultate der ersten mit den der zweiten Mess-serie, findet man, dass sie ziemlich gut mit einander übereinstimmen. Die Werte bei 20° sind

$A = 0{,}35030$ Volt
$B = 0{,}35010$ »
$C = 0{,}34978$ »
$\alpha = 0{,}35035$ »
$\beta = 0{,}34950$ »

Wir finden, dass die Übereinstimmung allerdings nicht vollständig ist, aber grössere Abweichungen treten nicht auf. A und α ergaben die höchsten Spannungen, β die niedrigste. Der

Mittelwert wird 0,3500 Volt und die grösste Abweichung davon macht 0,5 Millivolt aus. Zwischen D und γ ist der Unterschied nur 0,2 Millivolt. Die beiden Temperaturgleichungen sind praktisch identisch und es ist für die Berechnungen ziemlich gleichgültig, welche man benutzt. Die hier auftretenden Differenzen können schon von kleinen Ungleichheiten bei der Zusammenstellung der Zellen herrühren.

Thermochemische Berechnungen.

Berechnen wir aus den angeführten elektromotorischen Messungen die chem. Energie des Kupfersulfatelementes in Kalorien, für welche Berechnung wir z. B. die Zellen C und α auswählen können, so erhalten wir folgendes:

Die Gleichungen sind

$$1) \qquad E_t = E_{20°} - a(t - 20°) - b(t - 20°)^2$$

und

$$2) \qquad E = \frac{Q}{nF} + T\frac{dE}{dT}.$$

Für 1 Wattsekunde = 0,2387 Kal. wird $nF = 46089$ und für 20° d. h. $T = 293°$ geben die Gleichungen 1 u. 2 für das Element C

$$T\frac{dE}{dT} = -0{,}189$$

und für α

$$T\frac{dE}{dT} = -0{,}1896.$$

Man erhält somit für C

$$Q = 24833 \text{ Kal.}$$

und für α

$$Q = 24886 \text{ Kal.}$$

$$\text{Mittelwert} = 24860 \text{ Kal.}$$

Bei der thermochemischen Berechnung müssen wir beachten, dass Q aus drei Quantitäten q_1, q_2 und q_3 zusammengesetzt ist

$$Q = q_1 + q_2 + q_3.$$

q_1 ist die Wärmetönung, die auftritt, wenn einem 10 % à 12 % Kupferamalgam ein Grammatom Cu entzogen wird. q_2 bezeichnet den Unterschied der Bildungswärme des Kupfer- und Merkurosulfat. q_3 ist die Wärmetönung, die dadurch entsteht, dass das gebildete Kupfersulfat der gesättigten Lösung etwas Wasser in Form von Kristallwasser entzieht.

Nach THOMSEN ist die Bildungswärme des Cu-Sulfats 182600 Kal. und die des Hg_2-Sulfats nach VARET 175000 Kal. Somit

$$q_2 = + 7600 \text{ Kal.}$$

Schon 1907 haben COHEN, CHATTAWAY und TOMBROCK[1] q_1 für 12 % Amalgam bestimmt. Da diese Messungen doch etwas unsicher zu sein scheinen, untersuchte mein Schüler Kand. JARL WASASTJERNA folgendes Element:

$$\text{Cu} \,|\, 0{,}1 \ CuSO_4 \,|\, 10 \text{ \% Cu-Amalg.}$$

Dabei ergab sich folgende Temperaturfunktion für die *EMK*

$$E_t = 0{,}00631 + 0{,}0000054\, t - 0{,}00000427\, t^2,$$

was aus nachstehender Tabelle hervorgeht

t	$E_{beob.}$	$E_{ber.}$
0°	0,00631	0,00631
15	533	542
20	471	471
25	378	378
30	263	263

Berechnet man hieraus die gesuchte Wärmetönung für 20°, erhält man

$$q_1 = - 1297 \text{ Kal.}$$

[1] Z. f. phys. Chemie 60, 719 (1907).

Danach wurde der Wert von q_3 folgendermassen bestimmt. Die Zusammensetzung der gesättigten Kupfersulfatlösung war bei 20°

$$CuSO_4 . 42{,}56\ H_2O.$$

Die Hydratbildung und Auskrystallisation des $CuSO_4 . 5H_2O$ kann somit durch die Gleichung

$$CuSO_4 + 0{,}1331\ (CuSO_4 . 42{,}56\ H_2O) =$$

$$= 1{,}1331\ (CuSO_4 . 5\ H_2O) + q_3$$

dargestellt werden.

Für die Berechnung von q_3 löst man die Substanzen auf jeder Seite des Gleichheitszeihens zu

$$1{,}1331\ (CuSO_4 . 400\ H_2O)\ \text{auf.}$$

Bezeichnen wir die Wärmetönungen folgender Verdünnungen mit U_1, U_2 und U_3, so wird

$$CuSO_4 + 400\ H_2O = CuSO_4 . 400\, H_2O + U_1$$

$$CuSO_4 . 42{,}56\ H_2O + 357{,}44\ H_2O = CuSO_4 . 400\ H_2O + U_2$$

$$CuSO_4 . 5\ H_2O + 395\ H_2O = CuSO_4 . 400\ H_2O + U_3.$$

Aus ausgeführten kalorimetrischen Messungen ging hervor, dass

$$U_1 = + 15620 \text{ Kal.}$$

$$U_2 = + \quad 345 \quad »$$

$$U_3 = - \ 2525 \quad »$$

und die Gleichung

$$q_3 = U_1 + 0{,}1331\ U_2 - 1{,}1331\ U_3$$

gibt

$$q_3 = 18527 \text{ Kal.}$$

Somit

$$Q = q_1 + q_2 + q_3 = 24830 \text{ Kal.}$$

Die Übereinstimmung zwischen den beiden Q-Werten ist also vollständig.

Berechnung nach dem Theorem von Nernst.

Um schliesslich zu erfahren, wie eine Berechnung nach dem Theorem von NERNST mit den hier erhaltenen Messresultaten übereinstimmt, wurde die EMK der Kette aus rein thermischen Grössen berechnet. Das Resultat ist kurz folgendes.[1]

Was erst die Wärmetönung $U_{293°}$ (20° C.) anbelangt, braucht man nur die Wärmetönung der Reaktion

$$Cu + Hg_2SO_4 + 5\,H_2O = CuSO_4 \cdot 5\,H_2O + 2\,Hg$$

in Betracht zu ziehen.

Bezeichnen wir

$$Cu + Hg_2SO_4 = CuSO_4 + 2\,Hg + q_1$$

und

$$CuSO_4 + 5\,H_2O = CuSO_4 \cdot 5\,H_2O + q_2,$$

so ist

$$U = q_1 + q_2.$$

Nach THOMSEN und VARET ist

$$q_1 = 7600 \text{ Kal.}$$

und nach einer hier ausgeführten Messung

$$q_2 = 18145 \text{ Kal.}$$

Somit

$$U_{293°} = 25745 \text{ Kal.}$$

Für weitere Berechnung werden Funktionen, welche die spezifische Wärme der in der Reaktion teilnehmenden Stoffe bei verschiedenen Temperaturen darstellen, eingeführt. Aus NERNST—LINDEMANN's Formel, welche als eine bequeme Interpolationsgleichung benutzt werden kann, erhält man für die spezifische Wärme eines Stoffes bei Zufügung der Korrektion $\psi(T)$ die Gleichung

[1] Die nachfolgenden sehr zeitraubenden numerischen Berechnungen hat Kand. WASASTJERNA mir ausgeführt, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche.

$$C_p = \frac{3}{2} R \cdot n_1 \left\{ \frac{\left(\frac{\beta\nu_1}{T}\right)^2 \cdot e^{\frac{\beta\nu_1}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu_1}{T}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta\nu_1}{2T}\right)^2 \cdot e^{\frac{\beta\nu_1}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu_1}{2T}} - 1\right)^2} \right\}$$

$$+ \frac{3}{2} R n_2 \left\{ \frac{\left(\frac{\beta\nu_2}{T}\right)^2 \cdot e^{\frac{\beta\nu_2}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu_2}{T}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta\nu_2}{2T}\right)^2 \cdot e^{\frac{\beta\nu_2}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu_2}{2T}} - 1\right)^2} \right\}$$

$$+ \cdots + K T^{\frac{3}{2}} + \psi(T).$$

Da die Gleichung nur als eine Interpolationsformel benutzt wird, können die Grössen $n_1 . n_2 \ldots$ auch negative Werte annehmen. Die Kurven der sp. Wärme der in der Reaktion teilnehmenden Stoffe können laut folgender Tabelle berechnet werden.

	n_1	$\beta\nu_1$	n_2	$\beta\nu_2$	n_3	$\beta\nu_3$	n_4	$\beta\nu_4$	n_5	$\beta\nu_5$	$K \cdot 10^5$	$\Psi(T)$
Cu	1	321	—	—	—	—	—	—	—	—	7	—
Hg_2SO_4 . .	2	100	1	200	4	1050	—	—	—	—	—	—
H_2O (Eis) . .	1/2	166	1	725	2	2500	—	—	—	—	—	$+0{,}045 \cdot e^{\frac{T-220}{13}}$
Hg	1	97	—	—	—	—	—	—	—	—	21	—
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	4	184	12	675	—1	166	—2	725	—4	2500	—	$+1{,}1 \cdot e^{\frac{T-250}{15}}$ $-0{,}09 \cdot e^{\frac{T-220}{13}}$ $-0{,}01 \cdot T$

Die Konstanten für Cu wurden laut LINDEMANN's Schmelzpunktsformel nebst einem experimentell bestimmten Werte von C_p bei Zimmertemperatur berechnet. Die Konstanten für Hg_2SO_4, Eis und Hg sind früher von POLLITZER bestimmt. Die Konstanten für $CuSO_4 . 5 H_2O$ wurden auf folgende Weise berechnet. Nach SCHOTTKY[1] herrscht in thermischer Beziehung eine ausgeprägte Analogie zwischen den Hydraten des Cu- und Zn-Sulfates. Bei der absol. Temperatur 283° findet SCHOTTKY

[1] Zeit. f. phys. Chemie 64, 428 (1908).

folgende Werte der Molekularwärmen: $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O = 88{,}3$ und $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O = 67{,}15$. Die Molekularwärme des Eises wäre bei derselben Temperatur 9,03. Bei diesem Wärmegrad gilt also die Gleichung

$$C_{CuSO_4 \cdot 5\,H_2O} = C_{ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O} - 2\,C_{H_2O} - 0{,}01\,T.$$

Die Giltigkeit dieser Formel für alle Wärmegrade zwischen $T = 0°$ und $T = 293°$ angenommen, wurden die oben angeführte Konstante des $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ bestimmt aus der Kenntnis der Kurven für die sp. Wärme des Zinksulfats und die des Eises.[1]

Die Wärmetönung der Reaktion bei dem absoluten Nullpunkte wird aus folgender Gleichung berechnet:

$$U_T = U_0 + \frac{3}{2} R \int [\Sigma n \cdot \left\{ \frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 \cdot e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta\nu}{2T}\right)^2 \cdot e^{\frac{\beta\nu}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{2T}} - 1\right)^7} \right\} +$$

$$+ \Sigma K T^{\frac{3}{2}} + 0{,}01\,T] dT +$$

$$+ 5\,\sigma_{H_2O} - 2\,\sigma_{Hg} + 5\,\bar{c}_{H_2O}(T - 273) - 2\,\bar{c}_{Hg}(T - 234).$$

$\sigma_{H_2O} = 1436$ Kal. = die mol. Schmelzwärme des Eises,[2]

$\sigma_{Hg} = 555$ » = » » » » Quecksilbers,[3]

$\bar{c}_{H_2O} = 18{,}06$ » = Mol.-Wärme (Mittel) des Wassers zwischen T = 273° und T = 293°,

$c_{Hg} = 6{,}68$ » = Mol.-Wärme (Mittel) des Quecksilbers zwischen T = 234° und T = 293°.

Die Integration wird für Hg bis T = 234° und für Wasser bis T = 273°, für die anderen Substanzen bis T = 293° ausgeführt. Die Termen des Typus $a \cdot e^{\frac{T-b}{r}}$ sind weggelassen, weil sie nahezu ohne Einwirkung auf das Resultat sind.

[1] POLLITZER, Berechnung chem. Affinitäten.

[2] ROTH, Zeit. f. phys. Chemie 63, 441 (1908).

[3] POLLITZER, Zeit. f. Elektrochemie 17, 5.

Aus der Berechnung folgt

$$U_0 = 17988 \text{ Kal.}$$

$A_{234°}$ wurde gemäss der Gleichung berechnet zu

$$A_{234°} = U_0 - T\int \frac{3}{2}\frac{R}{T^2}\int [\Sigma n \left\{ \frac{\left(\frac{\beta\nu}{T_1}\right)^2 \cdot e^{\frac{\beta\nu}{T_1}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T_1}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta\nu}{2T}\right)^2 \cdot e^{\frac{\beta\nu}{2T_1}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{2T_1}} - 1\right)^2} \right\} +$$

$$+ \Sigma K T_1^{\frac{3}{2}} + 0{,}01\ T_1] \, dT_1 \, dT$$

$$A_{234°} = 17238 \text{ Kal.}$$

Weiter wurde die Wärmetönung der Reaktion bei T = 234° aus folgender Formel erhalten (unter Voraussetzung von flüssigem Quecksilber):

$$U_{234°} = U_0 + \frac{3}{2}R\int [\Sigma n \left\{ \frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 \cdot e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta\nu}{2T}\right)^2 \cdot e^{\frac{\beta\nu}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{2T}} - 1\right)^2} \right\} +$$

$$+ \Sigma K T^{\frac{3}{2}} + 0{,}01\ T] \, dT - 2\,\sigma_{Hg}$$

$$U_{234°} = 17157 \text{ Kal.}$$

$A_{271°}$[1] wurde nach dem zweiten Hauptsatze mit Benutzung der erhaltenen Werte von $A_{234°}$ und $U_{234°}$ bestimmt

$$A_{271°} = A_{234°} + (A_{234°} - U_{234°}) \cdot \frac{271 - 234}{234}$$

$$A_{271°} = 17250 \text{ Kal.}$$

Aus sehr genauen thermischen Untersuchungen hat POLLITZER[2] die EMK des Clark-Elementes berechnet. Diese Be-

[1] 271,4° = die kryoh. Temperatur der Kupfersulfatlösung, Ann. de Chim. et de Physique (4) 25, 534 (1872).

[2] POLLITZER, Berechnung chem. Affinitäten.

rechnung der Affinität der Reaktion in Volt bezieht sich nur auf den kryohydrischen Punkt. Er setzt somit voraus, dass die in dem Elemente vorkommende Reaktion geschrieben werden kann

$$Zn + H_2SO_4 + 7\,H_2O = ZnSO_4 . 7\,H_2O + 2\,Hg.$$

Bei Zimmertemperatur ist die Reaktion unterdessen folgende:

$$Zn + Hg_2SO_4 + 0{,}713\,(ZnSO_4 . 16{,}81\,H_2O) =$$
$$= 1{,}713\,ZnSO_4 . 7\,H_2O + 2\,Hg.$$

Diese Gleichung gilt für das Clark-Element bei 18° C. Die Formel zeigt, dass das Wasser aus der gesättigten Lösung aufgenommen wird. Dazu wird eine osmotische Arbeitsmenge benutzt, welche von dem früher erhaltenen Werte der Affinität der Reaktion abzuziehen ist. Das gesagte ist auf das Kupfersulfatelement anzuwenden. Nach einer von WASASTJERNA ausgeführten Messung enthält die gesättigte $CuSO_4$ Lösung bei 20° C. 20,86 g Anhydrid auf 100 g Wasser und das sp. Gewicht der Lösung ist 1,1934. Hieraus wird die Konzentration Gr. Mol. pro Liter berechnet. Aus den Bestimmungen der Leitfähigkeit (KOHLRAUSCH-HOHLBORN) der $CuSO_4$-Lösungen erhält man den Diss.-Grad und schliesslich aus allen diesen Daten die fragliche osmotische Arbeit

$$A_Q = 75 \text{ Kal.},$$

welcher Wert sich auf 20° C. bezieht.

Kraft des früher berechneten Wertes der Affinität bei — 2° und der Wärmetönung der Reaktion bei Zimmertemperatur, erhält man für die Affinität der Reaktion bei 20°

$$A_{293°} = 16560 \text{ Kal.}$$

Die *EMK* des Elementes wird somit

$$E_{20°} = \frac{A_{293°} - A_Q}{46092} = 0{,}3576 \text{ Volt.}$$

Dieser Wert bezieht sich auf eine Kette mit Cu-Pol. Bei 20° ist die Potentialdifferenz zwischen Cu und 10 % Cu-Amalgam 0,0047 Volt. Für die hier in Rede stehende Kombination wird die EMK somit

$$E_{20^\circ} = 0{,}3529 \text{ Volt.}$$

Aus meinen Messungen hervorging

$$E_{20^\circ} = 0{,}3500 \text{ Volt.}$$

Die Übereinstimmung ist somit gut.

Helsingfors, Lab. f. phys. u. Elektrochemie der Universität.

Tryckt den 4 februari 1919.

Uppsala 1919. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN

FRÅN

K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT

BAND 5. N:o 5.

Sur la diffusion de l'émanation du radium dans l'eau.

Par

EVA RAMSTEDT.

Avec 2 figures dans le texte.

Communiqué par Å. G. EKSTRAND et H. VON EULER.

La vitesse de diffusion de l'émanation du radium dans l'eau a été étudiée d'abord par M. WALLSTABE.[1] Pour s'assurer contre les courants de convection au cours de l'expérience, il introduisait dans un vase cylindrique allongé des couches successives de solutions salines concentrées de différentes densités. L'air au-dessus du cylindre contenait de l'émanation, qui fut absorbée par le liquide et s'y répandit par diffusion. WALLSTABE trouvait pour le coefficient de diffusion D la valeur de 0,066 $\frac{cm^2}{jour}$, ce qui, d'après les dernières déterminations du coefficient de destruction de l'émanation, correspond à 0.070. La température était probablemeut au-dessous de la température ordinaire.

Des expériences analogues ont été effectuées plus tard par M. JAHN,[2] qui se servait de solutions de gélatine dans l'eau. Il obtenait à 16° D = 0,199 dans une solution contenant 10 pour 100 de gélatine, et D = 0,401 dans une autre de la teneur de 2,5 pour 100. Or, il est évident que la gélatine diminue la vitesse de diffusion, ce qui, avec d'autres gaz, a été pré-

[1] F. WALLSTABE, Phys. Zeitschr. 4, p. 721 (1903).

[2] A. JAHN, Dissertation, Halle 1914.

alablement observé par HAGENBACH.[1] En outre M. ARRHENIUS[2] a démontré que plusieurs substances se diffusent moins vite dans des solutions salines que dans l'eau pure.

Cela faisait supposer que les valeurs obtenues antérieurement pour la vitesse de diffusion de l'émanation, étaient trop faibles et qu'une détermination nouvelle serait à désirer. Des expériences préliminaires étant déjà exécutées dans ce but, un article a été publié sur le même sujet par m:lle RONA.[3] Elle s'est servie de la méthode expérimentale indiquée par SCHEFFER.[4] A la couche inférieure, qui, au début de l'expérience, contenait toute l'émanation présente, elle a ajouté une petite quantité d'urée ou de glycérine pour en augmenter la densité. La valeur trouvée pour le coefficient de diffusion fut, comme l'on pouvait s'y attendre, plus élevée que les autres, $D = 0{,}985 \frac{cm^2}{jour}$ à 18°.

Or, comme le dispositif expérimental que j'avais appliqué, différait de ceux antérieurement utilisés pour l'émanation du radium, et qu'en outre ce dispositif promettait une précision plus grande (certaines observations de RONA déviaient jusqu'à 10 pour 100 de la valeur moyenne), j'ai poursuivi les expériences déjà commencées.

Pour une détermination exacte de la vitesse de diffusion il est important de pouvoir mettre en contact les différentes couches liquides, sans qu'il y ait entre elles de mélange mécanique. En prenant certaines précautions, la méthode de SCHEFFER a pu donner de bons résultats. Pourtant, il s'est montré très avantageux d'avoir les différentes couches liquides renfermées dans des plaques qu'on fait glisser tout doucement l'une tout le long de l'autre, d'où résulte que les couches sont pour ainsi dire coupées net.[5] Cette disposition a été employée dernièrement par CARLSON[6] en examinant la diffusion de l'oxygène et du gaz carbonique dans l'eau, et par ÖHOLM[7] en déterminant la vitesse de diffusion de plusieurs électrolytes et non-électrolytes.

[1] A. HAGENBACH, Wied. Ann. 65, p. 673 (1898).

[2] S. ARRHENIUS, Zeitschr. f. phys. Chem. 10, p. 51 (1892); Bih. K. Svenska Vet.-Akad. Handl., Bd 18, I, N:o 8.

[3] E. RONA, Zeitschr. f. phys. Chem. 92, p. 213 (1917).

[4] J. D. R. SCHEFFER, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, p. 390 (1888).

[5] Voir M. v. WOGAU, Ann. d. Physik (4) 23, p. 345 (1907).

[6] T. CARLSON, Medd. Vet.-Akad:s Nobelinst. 2, N:o 6 (1911); Journ. Am. Chem. Soc. 33, p. 1027 (1911).

[7] W. ÖHOLM, Medd. Vet.-Akad:s Nobelinst. 2, N:o 22 (1912).

Dispositif expérimental.

D'après le principe indiqué ci-dessus j'ai construit un appareil, adaptable à l'émanation du radium. La figure 1 en représente une intersection longitudinale par le centre. Trois plaques rectangulaires de la même grandeur (12×18 cm) sont placées l'une sur l'autre. A la plaque inférieure on a adapté, dans deux

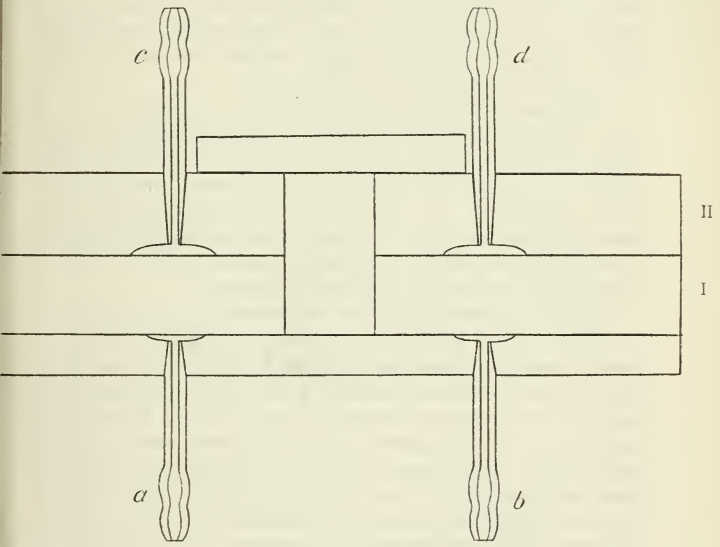


Figure 1.

petits trous coniques, des tubes rodés *a* et *b*, fixés avec du mastic à dent, lequel, ayant sêché, est très dur et résiste parfaitement à l'influence de l'eau. Chaque tube communique avec un réservoir de mercure. Au centre des plaques I et II on a percé des trous cylindriques soigneusement rodés et polis ensemble, de sorte que les bords qui se touchent ont exactement le même diamètre de 22 mm, les bords extérieurs différant tout au plus de 0,1 mm. Placés l'un au-dessus de l'autre, les trous forment un cylindre continu, mais, poussés de côté, ceux-ci peu-

vent renfermer chacun un cylindre isolé de liquide. Dans la plaque II il y a en outre deux petits trous coniques, élargis en bas en forme d'un ménisque de mercure au même diamètre que les cylindres. Des tubes rodés y sont adaptés comme à la plaque inférieure. Au-dessus de la plaque II, entre les tubes, se trouve une plaque plus petite (7×12 cm), munie d'un tube, élargi en bas comme les autres. On a pris grand soin de bien polir les surfaces des plaques avec de la poudre fine lavée de quartz et de les frotter ensuite avec un tout petit peu de graisse. Les plaques I et II sont exactement de la même épaisseur, mesurée à différents points avec une vis micrométrique, les mesures ne différant que de 0,002 mm.

L'appareil de diffusion est placé sur un support en bois (voir la figure 2), monté sur quatre vis pour en régler la position horizontale. Le support est mis sur une table en pierre, fixée au mur dans une petite pièce en sous-sol sans fenêtres ni murs extérieurs.[1] La température n'en variait que très lentement, pas plus de $\pm 0°,1$ au cours d'une expérience, à quelques rares exceptions de près. Selon les saisons il y avait une différence de température de quelques degrés.

Voici la manière dont sont organisées les expériences. Le cylindre inférieur (plaque I) est placé entre les tubes *a* et *c*, et l'on y introduit du mercure jusqu'au bord supérieur du tube *c*, que l'on met en communication avec un petit récipient, contenant de l'émanation du radium dans une solution de chlorure de potassium de concentration de 0,1 molécule-gramme par litre (voir p. 10). En baissant le mercure, la solution est entraînée dans le cylindre. En cas qu'il se forme des bulles d'air, on les chasse en faisant monter et descendre le mercure. Dans le cylindre supérieur (plaque II) on introduit de l'eau pure. Puis on déplace les plaques de sorte que les deux cylindres se trouvent l'un à côté de l'autre sans communication entre eux, et que tous les deux sont terminés par des surfaces planes. On les laisse ainsi pour un jour ou deux afin d'obtenir une égalisation complète de la température.

Au début de l'expérience même, on place, par un glissement très doux, les deux couches liquides l'une juste au-dessus de l'autre. La figure 1 en donne la position. Des expériences

[1] La pièce a été installée pour ces expériences par la grande obligeance du chef de l'institut de physique M. C. Benedicks.

de contrôle avaient démontré que, dans les conditions décrites, il n'entrait dans le cylindre supérieur que tout au plus 0,5 pour

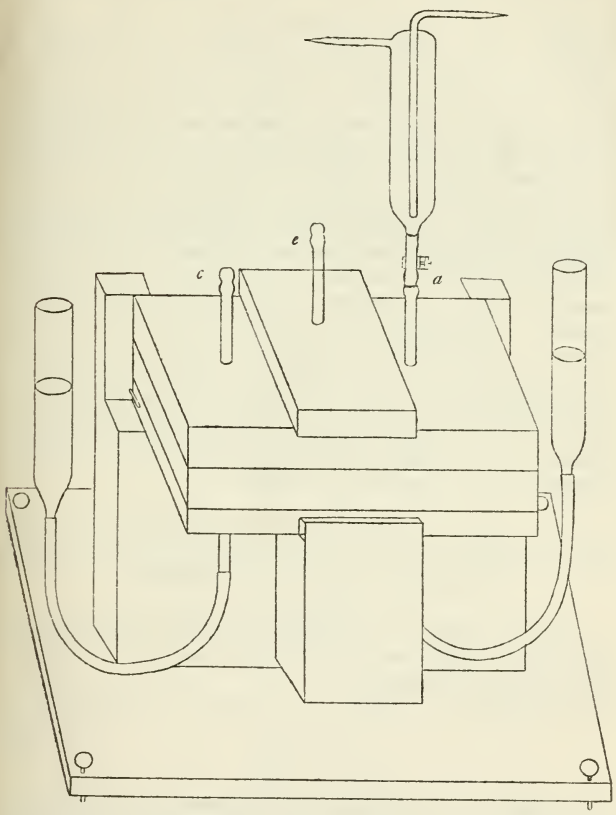


Figure 2.

100 du liquide inférieur en utilisant l'appareil 2 et 1 pour 100 avec l'appareil 1.

L'expérience étant terminée, les solutions sont de nouveau séparées en plaçant les cylindres l'un à côté de l'autre. Dans

le tube *b* on a préalablement introduit du mercure jusqu'au bord supérieur, et le tube *d* est relié à un barboteur de volume de 50 cm^3 (voir la figure 2), où l'air se trouve sous pression réduite. Le cylindre inférieur est mis entre les tubes *b* et *d*, et, la communication étant établie entre le cylindre et le barboteur, la solution est aspirée dans celui-ci ainsi qu'un peu de mercure, jusqu'à ce que le mercure ait atteint la partie large du barboteur. Alors on interrompt la communication, et la solution, provenant de la couche liquide inférieure, se trouve isolée dans le barboteur. Ensuite le cylindre supérieur est placé au-dessus du cylindre inférieur, qui contient maintenant du mercure, et à l'aide du tube de la petite plaque de dessus, la couche liquide inférieure est introduite dans un autre barboteur. La teneur en émanation des deux solutions est déterminée en transportant l'émanation, selon la méthode de M:me CURIE,[1] dans un condensateur à gaz cylindrique (capacité 1,5 litre) muni de deux robinets. L'activité du condensateur est mesurée à l'aide d'un électromètre WULF, environ 3 heures et demie après l'introduction de l'émanation. Comme les mesures de l'émanation, provenant des deux couches liquides, sont effectuées à des temps différents, il faut tenir compte de la destruction spontanée de l'émanation dans l'intervalle du temps.[2]

Calcul du coefficient de diffusion.

Voici la théorie et le mode de calcul du coefficient de diffusion *D*. Dans une cuve à section horizontale constante, *D* est défini par l'équation

$$\frac{dc}{dt} = D\frac{d^2c}{dx^2}, \qquad (1)$$

où *c* représente la concentration de l'émanation à la distance *x* de la section origine inférieure et *t* le temps, compté de la mise en marche de l'expérience. Dans le cas précédent il faut ajouter

[1] M. CURIE, Traité de Radioactivité T. I, p. 283 (1910).

[2] L'émanation du radium utilisée provenait d'une solution de chlorure de radium qui a été avec beaucoup d'amabilité mise à ma disposition ainsi que l'électromètre WULF par M. S. ARRHENIUS.

un terme, provenant de la destruction spontanée de l'émanation. L'équation complète sera donc

$$\frac{dc}{dt} = D\frac{d^2c}{dx^2} - \lambda c, \tag{2}$$

en désignant par λ le coefficient de destruction. La solution de l'équation (2) est analogue à celle donnée par STEFAN pour l'équation (1).[1] En cas d'un cylindre limité de longueur l on obtient la solution sous forme d'une série trigonométrique. En supposant que l'émanation est, au début de l'expérience, uniformement répandue dans la moitié inférieure I (conc. c_0), tandis que l'autre moitié II est exempte d'émanation, la concentration au temps t est donnée par la formule suivante:

$$c = \frac{c_0}{2} e^{-\lambda t} + \frac{2c_0}{\pi} \cos\frac{\pi x}{l} e^{-\left(\lambda + \frac{\pi^2 D}{l^2}\right)t} -$$

$$- \frac{2c_0}{3\pi} \cos\frac{3\pi x}{l} e^{-\left(\lambda + \frac{9\pi^2 D}{l^2}\right)t} \ldots\ldots$$

La quantité d'émanation qui, pendant un temps T, traverse l'unité de la section horizontale, placée à la distance x, égale

$$-\int_0^T D\frac{dc}{dx}dt.$$

Si l'émanation est mesurée au temps T, on en trouve une quantité de

$$-\int_0^T D\frac{dc}{dx} e^{-\lambda(T-t)} dt.$$

En désignant par Q_I et Q_{II} les quantités d'émanation présentes respectivement au temps T dans les moitiés I et II du cylindre liquide, on calcule

[1] J. STEFAN, Wien. Ber. 77 (II), p. 371 (1878).

$$\frac{Q_I - Q_{II}}{Q_I + Q_{II}} = \frac{8}{\pi^2}\left(e^{-\frac{\pi^2 D}{l^2}t} + \frac{1}{9}e^{-\frac{9\pi^2 D}{l^2}t} \ldots\ldots\right).$$

Par ce mode de calcul on élimine des mesures l'influence de la destruction de l'émanation.

La série converge rapidement pour des durées d'expérience assez longues. Si la valeur de $\frac{\pi^2 D}{l^2} T$ dépasse 0,5, le second terme est inférieur à 0,001 par rapport au premier terme, la formule se réduisant par conséquent au premier terme. Quant au cas précédent, ce n'est que pour les expériences de la durée d'un jour effectuées avec l'appareil 2, que l'on a dû compter avec le second terme.

Résultat des mesures.

Les tableaux 1 et 2 contiennent le résultat des mesures, faites respectivement avec les appareils 1 et 2 et rangées d'après

Tableau 1.

Appareil 1.

Longueur du cylindre liquide $l = 2{,}094$ cm.
Solution inférieure, cont. 0,1 mol. gr. de KCl par litre.

Température	Temps d'expér.	$\frac{Q_I - Q_{II}}{Q_I + Q_{II}}$	D	$D_{14°}$	Moyenne de $D_{14°}$
12°,5	14h 42m	0,266	0,803	0,839	
14°,7	14 35	0,251	0,855	0,837	
15°,2	13 10	0,290	0,843	0,813	0,830
12°,6	18h 30m	0,220	0,748	0,780	
13°,2	18 40	0,199	0,797	0,816	
13°,2	18 35	0,202	0,791	0,810	
13°,2	18 42	0,200	0,797	0,816	
14°,8	18 35	0,175	0,877	0,856	
15°,1	19 15	0,162	0,882	0,853	
15°,2	18 25	0,188	0,846	0,816	0,821

Moyenne 0,824

Tableau 2.

Appareil 2.

Longueur du cylindre liquide $l = 0{,}4050$ cm.
Solution inférieure, cont. 0,1 mol. gr. de KCl par litre.

Température	Temps d'expér.	$\frac{Q_I - Q_{II}}{Q_I + Q_{II}}$	D	$D_{14°}$	Moyenne de $D_{14°}$
12°,8	24h 5m	0,504	0,785	0,813	
12°,9	22 20	0,515	0.817	0,844	
13°,2	22 15	0,513	0,824	0,844	
13°,2	21 57	0,529	0,780	0,799	
14°,0	24 5	0,489	0,833	0,833	
14°,2	23 25	0,508	0,800	0,795	
14°,2	22 15	0,513	0,824	0,819	
15°,0	24 0	0,481	0,867	0,841	
16°,0	24 0	0,473	0,898	0,846	0,826
13°,2	42h 25m	0,345	0,800	0,819	
13°,5	41 10	0,344	0,839	0,852	
13°,8	46 25	0,315	0,814	0,819	
14°,1	40 20	0,354	0,850	0,847	
14°,6	42 0	0,338	0,830	0,815	
15°,2	42 10	0,335	0,835	0,805	0,825
13°,7	65h 30m	0,214	0,808	0,815	
14°,3	» »	0,199	0,855	0,847	
14°,3	» »	0,201	0,853	0,844	0,835

Moyenne 0,828

la température en groupes contenant des temps d'expérience sensiblement de la même longueur. La 4ième colonne indique les coefficients de diffusion, comme ils ont été trouvés à la température moyenne d'observation.

Pour la variation de la vitesse de diffusion avec la température, NERNST[1] a signalé la formule

[1] W. NERNST, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, p. 613 (1888).

$$D_{t_2} = D_{t_1}[1 + \alpha(t_2 - t_1)],$$

où α est constant. En l'appliquant aux expériences faites avec l'émanation, on déduit pour l'appareil 1 $\alpha = 0{,}045$ et pour l'appareil 2 $\alpha = 0{,}030$.

Les mesures de HÜFNER[1] sur la vitesse de diffusion du gaz carbonique à différentes températures, portent à $\alpha = 0{,}022$. Pour d'autres substances les valeurs trouvées varient, la moyenne étant environ 0,03. Or, les mesures effectuées par ÖHOLM[2] sur de nombreuses électrolytes et non-electrolytes, l'ont conduit à admettre que le coefficient de température est d'autant plus grand que le coefficient de diffusion est plus petit. Selon un tableau publié par lui, on donnerait à l'émanation du radium la valeur de 0,028. Le nombre obtenu avec l'appareil 1 est sensiblement plus élevé, tandis que celui trouvé avec l'appareil 2, auquel il faut en outre accorder plus de confiance, n'en diffère que très peu. Pour une détermination exacte, il faudrait faire des mesures à des intervalles de température plus considérables. Toutefois, l'on peut bien, sans erreur appréciable, utiliser 0,03 comme valeur approximative pour réduire les coefficients de diffusion à la température d'expérience moyenne de 14° (voir 5ième colonne).

Donc, l'ensemble des résultats fait voir que, pour l'appareil 1, l'écart des mesures individuelles par rapport à la valeur moyenne ne dépasse pas 3 pour 100, à une détermination de près, tandis que, pour l'appareil 2, les différences sont un peu plus grandes. En outre, les moyennes obtenues pour les différentes durées d'expériences ainsi que pour les deux appareils, concordent bien, ce qui confirme que l'exactitude dans la méthode expérimentale peut être considérée comme satisfaisante. La valeur moyenne des deux appareils est de 0,826.

Il faut encore attirer l'attention au fait que la partie supérieure du liquide était de l'eau pure, tandis que la partie inférieure consistait d'une solution de chlorure de potassium, conc. = 0,1 mol. gr. par litre. On a choisi cette substance additionelle pour augmenter la densité à cause de l'influence relativement minime qu'elle exerce sur le coefficient de diffusion, comme l'a prouvé ARRHENIUS[3] dans ses recherches sur la vitesse de dif-

[1] G. HÜFNER, Zeitschr. f. phys. Chem. 27, p. 244 (1898).
[2] W. ÖHOLM, Medd. Vet.-Akad:s Nobelinst. 2, N:o 23 (1912).
[3] S. ARRHENIUS, loc. cit.

fusion de l'acide acétique dans l'eau et dans une solution cont. 1 mol. gr. de KCl p. l., (diminution de 0,3 pour 100), et ABEGG[1] dans des expériences analogues sur l'acide acétique (augmentation de 2 pour 100) et sur l'ammoniaque (diminution de 3 pour 100). En général, l'addition d'un électrolyte ou d'un non-électrolyte donne lieu à une diminution de la vitesse de diffusion plus considérable.

Cependant, pour examiner plus exactement l'influence que peut avoir, dans le cas précédent, la présence du chlorure de potassium dans la solution inférieure, quelques expériences ont été effectuées avec une solution plus forte, contenant 0,5 mol. gr. Le résultat est introduit dans le tableau 3. La valeur moyenne dépasse l'autre par 3 pour 100, ce qui fait supposer que la présence du sel augmente un peu la vitesse de diffusion. En admettant selon ARRHENIUS[2] que l'influence du sel est proportionelle à sa concentration, il faut diminuer de 0,8 pour 100 la valeur indiquée précédemment.

Comme valeur probable pour le coefficient de diffusion de l'émanation du radium dans l'eau, on peut donc donner **0,820** à 14°. Cela fait environ 0,918 à 18°, valeur qui est un peu inférieure à celle obtenue par RONA (0,985), mais qui confirme nettement que les nombres trouvés par WALLSTABE et par JAHN sont trop petits.

Tableau 3.

Solution inférieure, cont. 0,5 mol. gr. de KCl par litre.

Appareil	Température	Temps d'expér	$\frac{Q_I - Q_{II}}{Q_I + Q_{II}}$	D	$D_{14°}$	Moyenne de $D_{14°}$
1	13°,1	19h 40m	0,181	0,808	0,831	
	13°,7	18 20	0,179	0,863	0,871	
	14°,2	18 30	0,188	0,840	0,835	
	15°,0	17 50	0,177	0,903	0,876	0,853
2	14°,0	18h 30m	0,325	0,852	0,852	
	14°,6	18 30	0,320	0,872	0,854	0,853

Moyenne 0,853

[1] R. ABEGG, Zeitschr. f. phys. Chem. 11, p. 248 (1893).
[2] S. ARRHENIUS, loc. cit.

Conclusion.

En examinant la diffusion de différentes substances, on a souvent eu l'occasion de discuter la relation, établie par EXNER,[1] qui consiste dans la proportionnalité entre D et la vitesse d'agitation thermique, relation qui se traduit par la constance du produit $D\sqrt{m}$, en désignant par m la masse moléculaire de la substance diffusante. Quand même cette loi ne serait pas d'une validité générale, elle paraît au moins être applicable à certaines groupes de substances non-électrolytes. En effet, ÖHOLM[2] a trouvé qu'en prenant les valeurs de D qui correspondent à une dilution infinie, la loi se vérifie pour un grand nombre de substances se diffusant dans l'eau. THOVERT,[3] au contraire, ne l'affirme que pour certaines catégories entre elles. La valeur trouvée pour le produit $D\sqrt{m}$, est de 6,6 à 18°.

Il a été signalé d'abord par EULER,[4] que la relation précédente est plus petite, s'il s'agit des molécules souvent très compliquées des corps organiques, qu'en cas des gaz di- ou triatomiques. Pour plusieurs de ces gaz entre eux, la loi a été confirmé par HÜFNER,[5] ses résultats donnant 9,7 comme valeur du produit $D\sqrt{m}$ à 18°. Cependant, les halogènes semblent dépasser ce nombre,[4] et pour l'émanation du radium on trouve une valeur sensiblement plus élevée, c'est à dire 12,2 à 14° ou 13,7 à 18°.

On a donc lieu de supposer que la valeur forte obtenue pour l'émanation du radium, tient à ce que ce gaz est monatomique. Or, la diffusion, dépendant non seulement de la masse de la molécule diffusante mais aussi de ses dimensions, il paraît très plausible que la molécule monatomique, par rapport à sa masse, a des dimensions plus petites qu'une molécule contenant plusieurs atomes. La connaissance de la vitesse de diffusion de l'émanation fournit aussi l'occasion d'en calculer le diamètre moléculaire, en appliquant la formule d'EINSTEIN,[6] dérivée par la théorie cinétique des molécules. La formule est

[1] F. EXNER, Pogg. Ann. 155, p. 321 et 443 (1875).
[2] W. ÖHOLM, Medd. Vet.-Akad:s Nobelinst. 2, N:o 23 (1912).
[3] J. THOVERT, Ann. d. Physique (9) 2, p. 369 (1914).
[4] H. VON EULER, Wied. Ann. 63, p. 273 (1897).
[5] G. HÜFNER, Wied. Ann. 60, p. 134 (1897).
[6] A. EINSTEIN, Ann. d. Physik (4) 17 p. 549 (1905); 19, p. 289 (1906).

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\mu\eta r}$$

où R désigne la constante des gaz $= 8{,}31 \cdot 10^7$ C. G. S., N le nombre d'AVOGADRO $= 6{,}2 \cdot 10^{23}$, T la température absolue, η le coefficient de viscosité du milieu,[1] r le rayon de la molécule diffusante et D le coefficient de diffusion, exprimés en C. G. S.

Les expériences faites par RONA[2] dans l'eau, donnent la valeur $r = 1{,}75 \cdot 10^{-8}$ cm. Dans quelques liquides organiques elle en a obtenu des nombres plus petits. Le rayon calculé d'après mes expériences est un peu plus grand, soit $r = 1{,}85 \cdot 10^{-8}$ cm. En se servant de la formule d'EINSTEIN, SVEDBERG[3] a aussi calculé les rayons moléculaires de quelques gaz, lesquels sont cités dans la 3ième colonne du tableau 4 ainsi que celui de l'émanation. Dans la 2ième colonne se trouvent les poids moléculaires correspondants.

D'après les calculs de JEANS,[4] basés sur la théorie cinétique des gaz, et en y introduisant un terme de correction provenant

Tableau 4.

Substance	Poids moléculaire	Rayon moléculaire en 10^{-8} cm. calculé selon	
		la formule d'EINSTEIN	SUTHERLAND
H_2	2,0	0,5	1,09
He	4,0	—	0,96
N_2	28,0	1,1	1,48
O_2	32,0	1,2	1,36
Ar	39,9	—	1,33
CO_2	44,0	—	1,45
Cl_2	70,9	1,2	1,88
Br_2	159,8	1,9	—
Ra Em.	222,0	1,85	—

[1] D'après les tableaux de LANDOLT—BÖRNSTEIN—ROTH.
[2] E. RONA, loc. cit.
[3] TH. SVEDBERG, Die Existenz der Moleküle, Leipzig 1912, p. 68.
[4] J. H. JEANS, Phil. mag. (6) 8, p. 698 (1904).

de la cohésion entre les molécules, SUTHERLAND[1] a déterminé les diamètres moléculaires de plusieurs gaz. Quelques-uns des rayons correspondants sont reproduits dans la colonne 4 du tableau.

Il résulte du tableau que le rayon de la molécule de l'émanation serait même un peu inférieur à celui du brome, malgré son poids beaucoup plus considérable, et que, de plus, les deux gaz monatomiques, l'hélium et l'argon, auraient aussi des rayons moléculaires plus petits que les gaz diatomiques plus légers qui les précèdent dans le tableau.

Résumé.

Pour déterminer la vitesse de diffusion de l'émanation du radium dans l'eau, un appareil à plaques a été construit. Le coefficient de diffusion trouvé est de 0,820 $\frac{cm^2}{jour}$ à 14°, valeur qui est du même ordre de grandeur que celle dernièrement obtenue par E. RONA.

Cela donne, pour le produit $D\sqrt{m}$, le nombre de 12,2 à 14° et pour le rayon moléculaire de l'émanation du radium, 1,85. 10^{-8} cm.

Stockholm, Institut de Physique de l'Université, Novembre 1918.

[1] W. SUTHERLAND, Phil. mag. (6) 17, p. 320 (1909); 19, p. 25 (1910).

Tryckt den 23 januari 1919.

Uppsala 1919. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 5. N:o 6.

Om det osmotiska trycket hos en elektrolyt.

Av

OSKAR KLEIN.

Meddelat av A. G. EKSTRAND och H. VON EULER.

De starka elektrolyternas egenskaper voro i början det starkaste stödet för ARRHENIUS' dissociationsteori, men snart kommo de att bliva en av denna läras svåraste punkter. Om man nämligen beräknar dessa ämnens dissociationsgrad, vare sig ur den elektriska ledningsförmågan eller ur det osmotiska trycket, eller ur den kemiska reaktionsförmågan, och undersöker, hur densamma ändras med koncentrationen, finner man, att massverkans lag icke gäller för dem. Vidare är överensstämmelsen mellan de på olika sätt erhållna dissociationsgraderna ganska dålig. Och slutligen ändras vissa egenskaper t. ex. färgen direkt proportionellt mot totalkoncentrationen av elektrolyten och peka alltså hän på ett av följande alternativ: ingen dissociation eller fullständig dissociation. Det förra alternativet är ytterst osannolikt. Det skulle betyda ett uppgivande av hela dissociationsteorien, och man skulle lämnas oförstående framför den mängd av fakta, som denna teori bragt klarhet i. I alla fall har det ända in i senaste tid haft sina förespråkare. För det senare alternativet har nyligen BJERRUM[1] uppträdt med stor energi och i en högst intressant undersökning visat, hur man därmed kan undanröja de svåraste punkterna i dissociationsteorien. Långt ifrån att stå i opposition mot dis-

[1] N. BJERRUM, Fys. Tidskr. *15*, Heft 2 (1916).

sociationsteorien utgör BJERRUM's arbete den naturliga utvecklingen av den ARRHENIUS'ska läran. För att förklara de starka elektrolyternas avvikelser från det ideala gastillståndet, dessa avvikelser, som givit anledning till hypotesen om en med koncentrationen variabel dissociationsgrad, har BJERRUM tagit upp hypotesen om ionernas elektriska växelverkan. Han har härvid huvudsakligen stödt sig på en beräkning av det osmotiska trycket, som MILNER[1] utfört, och en beräkning av ledningsförmågan, utförd av HERTZ.[2] I detta sammanhang angår oss endast det MILNER'ska arbetet. Det utgör en ytterst intressant tillämpning av den statistiska mekaniken på problemet i fråga och leder till ett uttryck för det osmotiska trycket, som stämmer någorlunda med experimenten. Så utmärkt denna beräkning än är, lider den av en svårighet som är grundad i problemets egen natur. Den är matematiskt ganska komplicerad, och som flera approximationer måste göras under räkningens gång, har man svårt att vara fullt säker på slutresultatets riktighet. I detta fall är det sannolikt med stor approximation riktigt, men det bör dock vara av ett visst intresse, att man med mycket enkla medel åtminstone kan säga något om det osmotiska tryckets avvikelse från gaslagarna. Man kan nämligen bevisa, att den osmotiska koefficienten f_0, som anger förhållandet mellan det verkliga och det ideala trycket, måste innehålla koncentration och temperatur i en alldeles bestämd kombination. Känner man f_0 som funktion av koncentrationen, kan man alltså förutsäga dess temperaturberoende och vice versa. Mätningen av det osmotiska trycket vid olika koncentrationer och temperaturer borde alltså kunna avgöra, om grundantagandet om ionernas elektriska växelverkan är riktigt. I nedanstående undersökning skall jag visa, hur man kommer till ett dylikt uttryck för det osmotiska trycket.

Vi betrakta ett mekaniskt system av följande beskaffenhet. $2N$ partiklar må vara inneslutna i ett kärl med volymen V. N betyder den Avogadroska konstanten. Så länge partiklarna ej komma varandra mycket nära, skola de påverka varandra med krafter, som härröra från en potentiell energi Q, vilken är en homogen funktion av m:te grad av koordinaterna. Så snart två partiklar, eller molekyler som jag vill kalla dem, komma varandra mycket nära, skola de repellera varandra med krafter, som vid ytterligare närmande hastigt växa över varje gräns.

[1] S. R. MILNER, Phil. Mag. (6), *23*, 551 (1912), (6), *25*, 743 (1913)
[2] P. HERTZ, Ann. d. Phys. (4) 37, 1 (1912).

På samma sätt skola molekylerna repelleras från kärlets väggar, så snart de komma tillräckligt nära dessa. Vi ha alltså framför oss en gas efter den kinetiska gasteoriens föreställningssätt, och vi kunna nu använda denna teoris metoder för att beräkna trycket på väggen. Detta må vara p, den k:te molekylens koordinater må vara x_k, y_k, z_k. Komponenterna av den kraft, med vilken de övriga molekylerna verka på den k:te molekylen, må vara X_k, Y_k, Z_k, L må vara medelvärdet av systemets levande kraft. Då har man enligt den CLAUSIUS'ska virialsatsen:[1]

$$(1) \qquad 3pV = 2L + \overline{\sum (x_k X_k + y_k Y_k + z_k Z_k)}.$$

Strecket anger, att man skall bilda medelvärdet under en lång tidrymd av det under detsamma stående uttrycket.

$$\overline{\sum (x_k X_k + y_k Y_k + z_k Z_k)}$$

eller virialen består i vårt fall av två delar. Den ena härrör från de på små avstånd verkande repulsionskrafterna, och giver upphov till den VAN DER WAALS'ska volymkorrektionen. Dess värde är:[2]

$$2L \frac{b}{V}\left(1 + \frac{5}{8}\frac{b}{V} + \ldots\right),$$

där b just är VAN DER WAALS' kända konstant. Den andra termen har följande utseende:

$$-\overline{\sum \left(x_k \frac{\partial Q}{\partial x_k} + y_k \frac{\partial Q}{\partial y_k} + z_k \frac{\partial Q}{\partial z_k}\right)}.$$

Men då Q är en homogen funktion av m:te grad, kunna vi använda EULER's bekanta teorem och erhålla:[3]

$$-m\overline{Q}.$$

[1] Se exempelvis BOLTZMANN, Gastheorie II, p. 139.

[2] Se t. ex. BOLTZMANN, Gastheorie II, p. 151.

[3] Detta samband mellan virial och potentiell energi har även MILNER använt i det av honom undersökta fallet, då den potentiella energien härrör från COULOMB'ska krafter mellan molekylerna.

Vidare är $2L = 6RT$, där R är den vanliga gaskonstanten, hänförd till en grammolekyl. Vår ekvation blir alltså:

$$pV = 2RT\left(1 + \frac{b}{V} + \frac{5}{8}\frac{b^2}{V^2} + \ldots\right) - \frac{m}{3}U, \tag{2}$$

där jag skrivit U i stället för Q.

Här är U en viss temperatur- och volymfunktion. Så snart man känner denna, är alltså det betraktade systemets tillståndsekvation bekant. Jag skall nu visa, att man på termodynamisk väg kan härleda en viss partiell differentialekvation, som U måste satisfiera. Om E är systemets totala inre energi, kan man som bekant ur termodynamikens huvudsatser härleda följande uttryck:[1]

$$\frac{\partial E}{\partial V} = T\frac{\partial p}{\partial T} - p. \tag{3}$$

Nu är

$$E = U + L \text{ och } \frac{\partial L}{\partial V} = 0.$$

Alltså:[2]

$$\frac{\partial U}{\partial V} = T\frac{\partial p}{\partial T} - p. \tag{4}$$

[1] Se t. ex. PLANCK, Thermodynamik, p. 125.

[2] På sid. 747—748 i ovan citerade avhandling (Phil. Mag. (6) *25* (1913)) har MILNER gjort en användning av denna relation, vilken i visst avseende är omvändningen till beräkningen här. Han kom, som nämnt, på statistisk väg till ett uttryck för virialen av formen $T\varphi\left(\frac{c^{1/3}}{T}\right)$. Han visar så på liknande sätt som ovan, hur virialen sammanhänger med den potentiella energien U. Han vill därpå undersöka, om det med virialmetoden härledda trycket står i överensstämmelse med termodynamikens fordringar, och beräknar därför trycket ur ekvationen $\frac{\partial U}{\partial V} = T\frac{\partial p}{\partial T} - p$, under antagande att U har det av honom funna värdet av formen $T\varphi\left(\frac{c^{1/3}}{T}\right)$. Att man tvärtom kan bevisa, att U måste vara av denna form genom att kombinera virialteoremet med den termodynamiska relationen, har han icke observerat.

Men ur (2) erhåller man:

$$T\frac{\partial p}{\partial T}-p=\frac{m}{3V}\left(U-T\frac{\partial U}{\partial T}\right)=-\frac{m}{3V}T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{U}{T}\right).$$

(4) kan alltså skrivas sålunda:

$$\frac{3V}{m}\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{U}{T}\right)+T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{U}{T}\right)=0. \tag{5}$$

Lösningen av denna partiella differentialekvation har följande form:

$$U=T\varphi\left(\frac{V^{m/3}}{T}\right), \tag{6}$$

där φ är en godtycklig funktion, som är bekant, så snart man antingen känner U's temperatur eller volymberoende.[1]

Vi vilja nu tillämpa det nyss härledda resultatet på elektrolyternas osmotiska tryck. Som bekant kan man för härledning av det osmotiska trycket använda samma metoder som för gastrycket. För att kunna tillämpa den ovan gjorda utvecklingen, behöva vi blott observera, att den potentiella energien hos en samling joner, som verka på varandra efter COULOMB's lag, är en homogen funktion av — 1:sta grad. Formel (6) kan alltså skrivas:

$$U=T\varphi\left(\frac{c^{1/3}}{T}\right), \tag{7}$$

där jag infört koncentrationen $c=1/V$.

Vi bortse nu från volymkorrektionen och kunna alltså skriva elektrolytens tillståndsekvation på följande sätt:

$$p=2RTc\left(1+\frac{1}{6R}\varphi\left(\frac{c^{1/3}}{T}\right)\right). \tag{8}$$

[1] Denna relation kan även härledas genom en dimensionsbetraktelse ur det statistiska uttrycket för U eller ännu enklare genom ett resonemang av samma art som det, vilket nedan användes för beräkning av U's beroende av dielektricitetskonstanten.

Den potentiella energien hos våra joner består av summan av varje ions potentiella energi med avseende på varje annan. Härvid kommer energien mellan positiva och negativa joner att överväga den mellan joner av samma tecken. Ty i medeltal är avståndet mellan en positiv och en negativ ion mindre än avståndet mellan två positiva eller två negativa. Den totala potentiella energien måste således vara negativ, varför trycket i överensstämmelse med försöken blir mindre än det ideala gastrycket i samma koncentration.

För att karakterisera elektrolytens avvikelse inför BJERRUM en koefficient f_0 genom att skriva:

$$p = 2RTcf_0.$$

Vi erhålla alltså:

$$f_0 = 1 + \frac{U}{6RT} = 1 + \frac{1}{6R}\varphi\left(\frac{c^{1/3}}{T}\right). \tag{9}$$

Jag vill nu nämna några ord om denna formels ställning till mätningarna av det osmotiska trycket. Som ovan nämnts, tillåter den principiellt en prövning av teorien, så snart man äger noggranna försök över f_0's förändringar med koncentration och temperatur. Emellertid måste man först observera följande. Formeln i fråga har härledts, under antagande att jonernas omgivning d. v. s. lösningsmedlet har en alldeles bestämd beskaffenhet. Till lösningsmedlets eventuella ändring med temperaturen har ingen hänsyn tagits. Om vi antaga, att den vanliga elektrostatikens lagar gälla för jonernas växelverkan, finns det endast en egenskap hos lösningsmedlet, som inverkar på jonernas energi, nämligen dess dielektricitetskonstant ε. Vi ha alltså härlett formeln, under antagande att ε har ett alldeles bestämt värde. Nu ligger det i hela problemets natur, att ifrågavarande formel måste gälla för varje temperatur eller lösningsmedel, så snart man blott insätter det tillfälliga värdet på ε. Vi fråga oss därför, vilken funktion U är av ε. Den statistiska metoden ger oss genast svar på denna fråga. Den visar nämligen, att εU är en funktion av εT. Emellertid har professor NIELS BOHR haft den stora vänligheten att påpeka, att detta resultat kan uppnås utan begagnande av statistisk mekanik. Han har meddelat mig följande enkla och vackra bevis. Vi betrakta ett

system, bestående av $2N$ ioner i en viss volym av ett lösningsmedel med dielektricitetskonstanten ε, och jämföra detsamma med ett annat system, där elektrolytens koncentration är densamma, men dielektricitetskonstanten har värdet 1. I det senare lösningsmedlet må jonernas potentiella energi, betraktad som funktion av deras koordinater, vara Q_0, och i det förra $Q = \frac{Q_0}{\varepsilon}$. Antag, att jonerna i ett visst ögonblick intaga samma lägen i de båda systemen och att hastighetskomponenterna i det senare systemet äro $\sqrt{\varepsilon}$ gånger större än i det förra. På grund av sammanhanget mellan temperatur och kinetisk energi innebär detta, att produkten av dielektricitetskonstant och temperatur har samma värde i de bägge systemen. Om vi nu bortse från viskositeten, vilket man utan inskränkning kan göra, emedan densamma ej har inflytande på det osmotiska trycket, är det tydligt, att jonerna i båda systemen beskriva identiska banor. Härav följer, att också medelvärdet av Q_0 är lika stort i bägge systemen, men i det förra systemet är detta lika med εU. Följaktligen måste εU vara en funktion av εT.

Nu säger oss formel (7), hur U beror av T. Vi kunna alltså skriva:

$$U = T\varphi\left(\frac{c^{1/3}}{\varepsilon T}\right) \tag{10}$$

eller

$$f_0 = 1 + \frac{1}{6R}\varphi\left(\frac{c^{1/3}}{\varepsilon T}\right). \tag{11}$$

Vid prövningen av denna formel måste vi betrakta ε som temperaturfunktion och vid varje temperatur insätta det tillhörande ε-värdet.

Vad beroendet av dielektricitetskonstanten beträffar, så har WALDEN[1] för länge sedan på empirisk väg funnit, att några egenskaper hos elektrolyter, nämligen deras dissociationsgrad och deras löslighet, stå i ett märkligt samband med denna konstant. Han har sammanfattat sina resultat i följande regler. Om koncentrationerna av en elektrolyt i två lösningsmedel förhålla sig som kuberna på dielektricitetskonstanterna, äro disso-

[1] WALDEN, Ztschr. f. phys. Chem. *54*, 228 (1905), *61*, 633 (1908).

ciationsgraderna i de bägge lösningsmedlen lika stora. Löslighetterna av en elektrolyt i två lösningsmedel förhålla sig som kuberna på dielektricitetskonstanterna. Den just härledda formeln ger tydligen följande regel. Om koncentrationerna av en elektrolyt i två lösningsmedel förhålla sig som kuberna på dielektricitetskonstanterna, äro de osmotiska koefficienterna i de bägge lösningsmedlen identiska. Likheten mellan denna regel och de WALDEN'ska ger oss anledning att förmoda, att dessa skola kunna härledas teoretiskt på liknande sätt. Sannolikt utgöra de WALDEN'ska reglerna således ett godt stöd för teorien om jonernas elektriska växelverkan.

Om vi antaga, att φ är en linjär funktion och skriva:

$$f_0 = 1 - \frac{a}{\varepsilon T} c^{1/3}, \tag{12}$$

erhålla vi en formel, som BJERRUM[1] använt vid sina beräkningar. Koncentrationsfunktionen i (12) har föreslagits av FALK och NOYES[2] för att framställa fryspunktsnedsättningens beroende av koncentrationen. Faktorn $1/\varepsilon$ har BJERRUM empiriskt funnit. Faktorn $1/T$ saknar tills vidare experimentellt stöd.

De forskare, som använt denna formel, ha endast velat framställa den som ett ytterst approximativt uttryck för experimenten. Mera värde kan heller icke teorien tillskriva densamma. Den medför nämligen den teoretiskt ohållbara konsekvensen, att U skulle vara oberoende av temperaturen. Icke heller som första term i en serieutveckling får (12) uppfattas, ty i detta fall skulle U gå mot ett ändligt gränsvärde för $T = \infty$, medan teorien fordrar $\lim_{T=\infty} U = 0$.

Emellertid måste överensstämmelsen i form mellan (11) och (12) ändå anses märklig. Man behöver heller icke misströsta angående teoriens verkliga överensstämmelse med experimenten, ty som nämnt kommer MILNER genom ingående statistiska beräkningar till ett uttryck, som i formen överensstämmer med (11) och icke är linjärt. Och MILNER's uttryck stämmer någorlunda med försöken. Bristen på överensstämmelse kan möjligen härröra från de approximationer, som MILNER under räkningens gång är tvungen att göra.

[1] BJERRUM, loc. cit.

[2] FALK o. NOYES, Journ. Amer. Chem. Soc. *32*, 1011 (1910).

Som sammanfattning av det föregående vill jag säga följande. Det har visat sig möjligt att på termodynamisk resp. mekanisk väg genom användande av sambandet mellan virial och potentiell energi härleda formen för den osmotiska koefficientens beroende av koncentration, temperatur och dielektricitetskonstant. Det erhållna uttrycket tillfredsställes av det detaljerade uttryck, som MILNER härledt för en elektrolyts osmotiska tryck och är oberoende av de felmöjligheter, som alltid förefinnas i den till sin art ytterst komplicerade statistiska beräkningsmetoden. Så långt experimenten räcka, tycks detta uttryck stå i överensstämmelse med erfarenheten. Noggranna försök över den osmotiska koefficientens beroende av temperatur, koncentration och dielektricitetskonstant skulle vara av största värde för bedömande av de grundläggande hypotesernas riktighet.

Till sist vill jag uttrycka min stora tacksamhet för allt intresse, som professor NIELS BOHR och phil. docts. H. A. KRAMERS visat för denna undersökning och för de många värdefulla råd jag fått mottaga av dem.

Mörby den 4 november 1918.

Tryckt den 13 februari 1919.

Uppsala 1919. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 5. N:o 7.

Om pepsinets och kymosinets olika inverkan på sura syntoninlösningar.

Av

OLOF HAMMARSTEN.

I en föregående uppsats[1] har jag visat, att det mjölkystande enzymet i lösningar av löpe, det s. k. kymosinet, ej är någon »kaseas», d. v. s. ett endast på kasein specifikt verkande enzym. Jag har nämligen visat, att neutralt reagerande lösningar av alkalileguminat, framförallt sådana, som förut blivit upphettade till nära kokpunkten, hydrolyseras mer eller mindre starkt av neutrala kymosinlösningar under bildning av såväl primära som sekundära albumoser. Ännu kraftigare verkar emellertid kymosinet på med klorvätesyra beredda lösningar av leguminat (acidleguminat), vilka reagera starkt surt på lackmus, men däremot negativt på kongopapper, och vilka sålunda enligt den allmänt gängse uppfattningen ej innehålla någon fri klorvätesyra. På dessa samma acidleguminatlösningar voro däremot pepsinlösningar overksamma eller utövade endast en helt svag, deras svaga kymosinverkan motsvarande inverkan, under det att förhållandet blev omvändt, så snart en tillräcklig mängd fri klorvätesyra tillsattes. I detta sistnämnda fall verkade nämligen pepsinlösningarna kraftigt, under det att kymosinlösningarna verkade svagt och t. o. m. visade en med tilltagande syregrad avtagande verkan.

[1] Studien über Chymosin- und Pepsinwirkung. Mitt. V. Wirkung der Enzyme auf Erbsenlegumine. Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd 102.

Denna omkastning av digestionsförhållandena med ändrad syregrad låter sig för närvarande ej förklara enligt den s. k. unitariska åsikten, som antager pepsin och kymosin vara ett och samma enzym. Däremot står den i bästa överensstämmelse med den dualistiska uppfattningen, att pepsin och kymosin äro två skilda enzym, resp. (enligt NENCKI's och SIEBER's[1] åsikt) två sidokedjor hos en och samma enzymmolekyl, och att deras olika verkan är bunden vid den olika reaktionen hos det medium, i vilket de verka. För ett närmare klargörande av dessa förhållanden fordras naturligtvis bestämningar av olika väteionkoncentrationers betydelse för de två enzymverkningarna; men innan sådana bestämningar av mera bestående värde kunna utföras, fordras ytterligare försök att från varandra skilja och så vidt möjligt bättre rena de två enzymen. Det är ock av vikt att dessförinnan verkställa en mera mångsidig undersökning för att utröna, i vad mån de på kasein och legumin gjorda iakttagelserna gälla även för andra äggviteämnen. Med sådana undersökningar har jag ock sedan några år tillbaka varit sysselsatt, och jag önskar att i denna uppsats få redogöra för några iakttagelser rörande de två enzymens inverkan på muskelsyntonin.

Uppgiften var emellertid ej denna gång att studera kymosinets eventuella inverkan på neutrala lösningar av syntoninalkali. Det gällde blott att undersöka, dels om kymosin överhuvudtaget inverkar på muskelsyntonin i sur lösning vid frånvaro av fri syra, och dels om, i så fall, de på acidleguminat gjorda iakttagelserna rörande den olika aciditetens betydelse för pepsinets och kymosinets verkan ägde någon motsvarighet i fråga om syntoninet.

Muskelsyntoninet framställdes i flertalet fall av fiskkött (vitling) men eljest av hästkött. Det i köttkvarn fint fördelade köttet urlakades först med vatten, för att avlägsna löslig äggvita, extraktivämnen, salter och blodfärgämne (ur hästkött), samt extraherades sedan med klorvätesyra av 0,1 %. Ur den filtrerade lösningen utfälldes syntoninet genom neutralisation, tvättades med vatten (centrifugering), löstes ånyo i syra, fälldes andra gången och tvättades. Den fråncentrifugerade bottensatsen fördelades sedan fint i vatten samt försattes med så mycket $\frac{n}{10}$ HCl, att småningom en mer eller mindre tjockflytande, om tunt

[1] Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd 32.

klister erinrande lösning erhölls, vilken ej reagerade på kongopapper men däremot var starkt sur gentemot lackmus. För att erhålla den något så när tunnflytande utan tillsats av för mycket syra, värmdes den i några fall vid kroppsvärme några timmar eller vid högre temperatur under kortare tid, eller ock lämnades den att stå (under toluol) en eller annan dag. I en noga uppmätt mängd sådan lösning bestämdes den mängd $\frac{n}{10}$ lut, som erfordrades för att fullständigt utfälla allt syntonin, och härav beräknades, sedan syntoninhalten blivit känd, den på varje gm syntonin kommande mängden HCl. För bestämning av syntoninmängden försattes en annan uppmätt volym med den till neutralisation erforderliga mängden $\frac{n}{10}$ lut, varefter intorkades i platinaskål och torkades vid inemot 110° C. till konstant vikt. Mängden fasta ämnen, efter avdrag av vid neutralisationen bildat NaCl, beräknades som syntonin.

Vid inverkan på sådana sura muskelsyntoninlösningar av kymosinlösningar, vilka enligt en i en annan uppsats angiven metod[1] genom svag alkalibehandling vid rumvärme blivit gjorda praktiskt pepsinfria, visade det sig, att härvid bildas albumoser, såväl primära som sekundära, varemot s. k. äkta pepton under dessa kortvariga digestionsförsök (högst 3 timmar) ej bildades. Såsom mått på intensiteten av enzymens verkan kunde sålunda här, likasom i försöken med kasein och legumin, användas mängden bildade albumoser, och då bestämningsmetoden här var densamma, kan jag hänvisa till dessa tidigare arbeten.[2]

En förutsättning för studiet av pepsinets och kymosinets olika verkan är naturligtvis, att man arbetar med lösningar, i vilka parallelliteten mellan de två enzymverkningarna är upphävd. Denna parallellitet fattades redan från början i de av mig jämförda olika pepsin- och kymosinpreparaten; men för att ännu mer öka missförhållandet mellan de två enzymverkningarna har jag i en del fall genom den ovan antydda alkaliseringsmetoden (inverkan vid rumvärme av 2 cm $\frac{n}{10}$ lut på 100 ccm lösning

[1] HAMMARSTEN, Studien über Chymosin- und Pepsinwirkung, Mitt. III. Zeitsch. f. physiol. Chemie, Bd 94.

[2] HAMMARSTEN, Studien über Chymosin- und Pepsinwirkung, Mitt. IV u. V. Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd 102.

under 2 à 3 minuter och neutralisation tillbaka med 2 ccm $\frac{n}{10}$ syra) ytterligare reducerat pepsinverkan till ett minimum.

På grund av svårigheten att under kriget erhålla friska djurmagar hava alla i denna uppsats meddelade försök blivit utförda med enzymlösningar, beredda av köpvara (löpe från HANSEN eller GLAD i Köpenhamn samt olika slag av pepsin från MERCK och från LANGEBECK-PETERSEN, Köpenhamn). Enzymen renades på flera olika sätt, såsom genom dialys ensamt eller genom dialys efter förutgången upprepad fällning med ammoniumsulfat eller klornatrium till halv mättning i sur vätska (0,2 % HCl). Då försöksresultaten i huvudsak alltid voro desamma, likgiltigt vilket preparat eller vilken reningsmetod som användes, och likaså desamma vid användning av ej särskilt renat MERCK's pepsin, torde det ej vara nödvändigt att i de särskilta försöken angiva reningsmetoden, i synnerhet då härför kommer att redogöras i en annan uppsats.

Till den jämförande undersökningen av enzymlösningarnas kymosinverkan användes, av skäl som i tidigare uppsatser[1] finnas anförda, i alla försöken mjölk, som, till förminskande av hydroxylionernas i mjölken skadliga inverkan på pepsinet, blivit försatt med $\frac{n}{10}$ klorvätesyra (i allmänhet 7 ccm på 100 ccm mjölk). I de flesta fall prövades även med vanlig mjölk. Prövningen skedde alltid vid minst 2 olika temperaturer, 28 à 29° och 36 à 37°, ibland även vid 33 à 34° C.

Jämförelsen av enzymlösningarnas olika pepsinverkan skedde dels med METT's prov (med koagulerad hönsäggvita) och dels med karminfibrinprovet. Som spädningsvätska för den pepsinrikare lösningen användes i sistnämnda fall den genom upphettning overksamgjorda pepsinfattiga enzymlösningen.

Försöken utfördes efter samma princip som de i uppsatsen om enzymens verkan på acidleguminat[2] anförda experimenten 12—14. Av varje enzymlösning P (pepsinrik lösning) och L (kymosinrik, pepsinfattig löpelösning) upphettades en del till förstöring av enzymverkan. Blandningen av lika volymer av de värmda lösningarna P_v och L_v utgjorde kontrollvätskan K. Vi-

[1] HAMMARSTEN, Studien über Chymosin- und Pepsinwirkung, Mitt. IV u. V. Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd 102.

[2] Jmfr Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd 102, s. 141.

dare blandades lika volymer av L_v och P samt lika volymer av P_v och L. Det var dessa blandningar, betecknade med P_1 och L_1, som användes i försöken jämte K. I varje prov funnos 30 ccm syntoninlösning med 30 ccm av resp. K, P_1 och L_1. Två serier *A* och *B* anordnades. De voro i övrigt lika; men i serien *A* verkade alla prov negativt på kongo, under det att i serien *B* tillsattes klorvätesyra av 2 % i lämplig mängd. Uppgifterna om syregraden i de olika försöken angiva alltså den mängd HCl i %, som blivit tillsatt utöver den klorvätesyra, som erfordrats för syntoninets lösande. Då försöken (efter 1 $^1/_2$—3 timmars digestion) avbrötos, utfälldes allt odigererat syntonin med beräknade mängder $\frac{n}{10}$ alkali, delvis ock (i serien *B*) med lut, motsvarande saltsyra av 2 %, och de vattenklara filtraten befriades från de resterande små mängderna koagulabel äggvita genom intorkning och lösning i vatten efter torkning vid 110° C. På detta sätt avlägsnades denna äggvita lättare än genom koagulation i kokning, vilken i betraktande av äggvitans ytterst ringa mängd ej alltid lyckades. För att erhålla en föreställning om albumosernas mängd, i procent av syntoninet, äro albumosvärdena här nedan i alla försöken omräknade på försöksvätskans hela volym, efter avdrag som vanligt av deras mängd i kontrollproven.

Efter denna redogörelse för huvuddragen av försöken torde jag kunna övergå till meddelandet av några försöksresultat.

Försök 1. Syntoninlösningen, innehållande 1,274 %, var beredd med 23 mgm HCl på 1 gm syntonin. Löpelösningen var alkaliserad under 2 minuter och innehöll 0,030 % fasta ämnen. Pepsinlösningen innehöll 0,020 % och de färdiga lösningarna K, P_1 ocn L_1 sålunda vardera 0,025 % fasta ämnen. De innehöllo därjämte 0,0025 % HCl. Relationen mellan enzymverkningarna var för pepsin $P_1 : L_1 = 200 : 1$ och för kymosin $P_1 : L_1 = 1 : 3{,}2$. Mängden albumoser bestämdes för serien *A* i 50 ccm och för serien *B* i 60 ccm samt voro för serien *A* i P_1 och L_1 resp. 0,016 och 0,080 och för serien *B* resp. 0,263 och 0,048 gm. Omräknat på hela volymen försöksvätska blir detta för serien *A* $P_1 = 0{,}020$ och $L_1 = 0{,}112$ gm, motsvarande 5,24 och 29,3 % av syntoninet (0,382 gm). För serien *B* bliva värdena för $P_1 = 0{,}329$ och för $L_1 = 0{,}060$ gm eller resp. 86,1 och 15,7 % av syntoninet.

Resultaten av detta försök kan man till vinnande av bättre översikt sammanställa på följande sätt, därvid talen i de två

sista kolumnerna betyda de funna mängderna albumos, angivna dels i gm och dels i % av syntoninet.

Enzymlösning	Pepsin	Kymosin	Kongo negativ	0,065 % HCl
P_1	200	1	0,020 = 5,24 %	0,329 = 86,1 %
L_1	1	3,2	0,112 = 29,3 %	0,060 = 15,7 %

Försöksresultaten äro påtagliga och i full överensstämmelse med dem jag erhållit i försöken med acidleguminat. Vid frånvaro av fri klorvätesyra verkade den kymosinrikare lösningen L_1 vida kraftigare än den pepsinrikare P_1. Denna sistnämnda verkade, trots en rikligen 200 gånger kraftigare pepsinverkan på fibrin, i själva verket så svagt vid frånvaro av fri syra, att denna verkan mycket väl kan förklaras genom den svaga kymosinverkan, som alltid finnes i en vanlig pepsinlösning. Synnerligen påfallande är det, att resultatet av de två lösningarnas enzymverkan är ett helt annat vid när- än vid frånvaro av fri klorvätesyra. Medan i det senare fallet löpelösningen bildade mera albumoser än pepsinlösningen, hade omvändt vid närvaro av 0,065 % HCl under loppet av 1 timme av samma pepsinlösning mer än 80 % av syntoninet ombildats i albumoser, under det att i det kymosinrikare provet endast bildats 15,7 % albumoser. Kymosinlösningen hade sålunda bildat en mindre mängd albumoser vid närvaro än vid frånvaro av fri syra. Detta sistnämnda förhållande får dock ej utan vidare tolkas som bevis för, att kymosinverkan avtager med stigande syregrad, ty försökstiden var i serien *B* blott 1 timme eller hälften så lång som i *A* vid samma temperatur, 38° C., i båda. Skälet, varför jag avbröt försöken med fri syra (serien *B*) redan efter 1 timme men med serien *A* först efter 2 timmar, var det, att pepsindigestionen vid högre syregrad förlöper så hastigt, att huvudmassan av syntoninet redan tidigt omsättes i albumoser, och att man, som följd härav, vid för länge fortsatt digestion riskerar att ej få någon riktig föreställning om pepsinlösningens digestionsförmåga.

Försök 2. Syntoninlösning av 1,805 % med 14 mgm HCl på varje gm syntonin. Löpelösningen, som vanligt alkaliserad under 2 minuter vid rumvärme, innehöll 0,050 % organiska ämnen. Pepsinlösningen hade en halt av 0,020 % organiska ämnen. De färdiga lösningarna K, P_1 och L_1 innehöllo alltså alla 0,035 %.

Relationen mellan enzymverkningarna var i fråga om pepsinet $P_1 : L_1 = 250 : 1$ och i fråga om kymosinet $P_1 : L_1 = 1 : 5$. I detta försök anordnades 3 i övrigt lika serier, men *A* med kongo negativ, *B* med 0,016 % HCl och *C* med 0,065 % HCl. Mängderna syntonin- och enzymlösning, likasom i alla i denna uppsats anförda försök, 30 ccm av varje lösning. Försökstiden var för serien *A* 3 timmar, för serierna *B* och *C* 1 $^1/_2$ timme och temperaturen 38—39° C. Albumosmängderna, beräknade på hela försöksvätskan i varje prov, voro följande. Serien *A*, mängden i $P_1 = 0{,}016$ och i $L_1 = 0{,}130$ gm, d. v. s. i procent av syntoninet resp. 3 och 24 %. För serien *B* voro värdena $P_1 = 0{,}039$ och $L_1 = 0{,}094$ gm eller resp. 7,2 och 17,4 % samt för serien *C* resp. $P_1 = 0{,}474$ och $L_1 = 0{,}078$ gm, motsvarande 87,6 och 14,4 % av syntoninet.

Resultaten i detta försök sammanställas efter samma princip som i det föregående, därvid, för bättre jämförelse med försöken 1 och 3, endast den ena serien med fri syra, den med 0,065 % HCl, här medtages. Översikten visar följande:

Enzymlösning	Pepsin	Kymosin	Kongo negativ	0,065 % HCl
P_1	250	1	0,016 = 3 %	0,474 = 87,6 %
L_1	1	5	0,130 = 24 %	0,078 = 14,4 %

Likasom i förra försöket framträder även i detta synnerligen tydligt den stora skillnaden mellan kymosin- och pepsinverkan vid olika aciditet. Då löpelösningen L_1 vid syregraden 0,1 % HCl ej verkade starkare på fibrin- än en pepsinlösning i utspädningen 1: 2 500 000 och blott $^1/_{250}$ så starkt som pepsinlösningen P_1, kan ej något tvivel råda därom, att albumosbildningen i L_1 vid negativ reaktion på kongo var resultatet av en kymosinverkan. Däremot torde man ej vara berättigad antaga någon pepsinverkan vid frånvaro av fri syra, ty de 16 mgm albumoser, som bildats under 3 timmar, kunna väl snarast härledas från lösningens kymosinverkan. Det omvända förhållandet mellan enzymverkningarna vid frånvaro av fri syra och vid närvaro av sådan framträder även här på ett synnerligen skarpt sätt, och även i detta fall var mängden av löpelösningen bildad albumos mindre vid närvaro av fri syra än vid negativ kongoreaktion. Resultaten av försöket äro emellertid i denna punkt ej jämförliga, alldenstund försökstiden var olika, resp. 3 och 1 $^1/_2$ timmar. Däremot framgår samma förhållande vid en jämförelse mellan serien *B* med

0,016 % H Cl och *C* med 0,065 % HCl, vilka båda hade samma försökstid. Vid syregraden 0,016 % H Cl var mängden albumoser i P_1 = 0,039 och i L_1 = 0,094 gm, motsvarande 7,2 resp. 17,4 % av syntoninet, under det att motsvarande tal vid syregraden 0,065 % HCl voro: P_1 = 0,474 och L_1 = 0,078 gm, motsvarande 87,6 resp. 14,4 % av syntoninet. Här hade sålunda löpelösningen vid högre syregrad bildat mindre mängd albumoser än vid lägre syregrad. Ett liknande förhållande möter ock i följande försök.

Försök 3. Syntoninlösning av 1,40 % med 15,6 mgm HCl på varje gm syntonin. Kymosinlösningen, alkaliserad på vanligt sätt, innehöll 0,014 % fasta ämnen, och samma mängd innehöll även pepsinlösningen. Enzymrelationen i båda lösningarna var: för pepsin $P_1 : L_1 = 200 : 1$ och för kymosin = 1 : 4,3. Försöksanordning med två serier *A* och *B* som vanligt, den sistnämnda med 0,033 % fri HCl. Temp. 37—38° C. och försökstid för båda 2 1/2 timmar. Albumosmängden i serien *A* var i P_1 = 0,005 och i L_1 = 0,070 gm eller resp. 1,2 och 16,6 % av syntoninet. Motsvarande mängder i serien *B* voro i P_1 0,105 och i L_1 0,022 resp. i % av syntoninet 25 och 5,2 %.

Den översiktliga sammanställningen ger följande resultat:

Enzymlösning	Pepsin	Kymosin	Kongo negativ	0,033 % H Cl
P_1	200	1	0,005 = 1,2 %	0,105 = 25 %
L_1	1	4,3	0,070 = 16,6 %	0,022 = 5,2 %

Enzymlösningarna voro i detta fall fattigare på fasta ämnen (0,014 %) och därmed av svagare verkan än i de föregående två försöken, varför ock de bildade albumosmängderna äro mindre. Halten av fri syra var ock lägre i detta försök (0,033 %), vilket väl delvis betingar den mindre starka albumosbildningen med pepsinlösningen, jämförd med förhållandena i andra försök. Oberoende härav äro resultaten så påtagliga och i så full överensstämmelse med dem, som erhållits i föregående försök, att de ej behöva särskilt diskuteras.

Även i detta försök har kymosinverkan avtagit med högre syregrad, och alla tre försöken häntyda — liksom ock vissa försök med acidleguminat — på ett motsatsförhållande mellan pepsin- och kymosinverkan gentemot en olika aciditet. Pepsinets verkan avtager från ett visst syreoptimum med avtagande syregrad, så att den vid neutral eller, som det vill synas, vid helt svagt sur reaktion utebliver. Kymosinets verkan vid sur reaktion synes

däremot från en viss, ännu ej närmare känd men låg syregrad avtaga med stigande aciditet.

Dessa förhållanden kräva naturligtvis för vidare utredning bestämningar av väteionkoncentrationen under olika förhållanden, men sådana försök kunna ännu ej med full framgång utföras. Man måste för detta ändamål äga enzymlösningar, som endast visa den ena enzymverkan och vilkas framställningsmetoder ej lämna rum för några invändningar, men så långt har man ännu ej kommit. Att framställa pepsinlösningar, som äro fullständigt fria från kymosinverkan, är förenat med så stora svårigheter, att man väl allmänt anser denna uppgift ännu ej vara säkert löst. Detta hindrar visserligen ej bestämmandet av pepsinets syreoptimum, om, såsom antagligt är, kymosinet är overksamt vid så pass höga syregrader; men däremot har man vid låga syregrader att befara en kombinerad pepsin- och kymosinverkan, om pepsinlösningen ej blivit behörigen befriad från kymosin. Att åter framställa kymosinlösningar, som äro praktiskt taget utan pepsinverkan, låter sig visserligen göra, och på sådana lösningar borde man kunna studera kymosinets verkan vid olika väteionkoncentrationer; men här möter en annan svårighet. Man skulle nämligen kunna invända, att genom alkalits inverkan möjligen bildas några till sin natur okända ämnen, som visserligen ej verkade hämmande vid frånvaro av fri syra eller vid närvaro av helt små mängder sådan, men vilkas hämmande verkan däremot tilltoge med ökad syregrad. En sådan invändning måste naturligtvis, om den ock kan synas föga sannolik, prövas och undanrödjas, innan det lönar sig att pröva kymosinets verkan med sådana lösningar vid olika väteionkocentrationer.

Då nu till de tre ovan anförda försöken endast blivit använda sådana, med alkali beredda enzymlösningar, är det naturligtvis av vikt att studera även de med alkali ej behandlade lösningarnas verkan på syntoninet. Då de ej alkaliserade löpelösningarna som regel fortfarande visa en ganska stark pepsinverkan, kommer den brist på parallellitet mellan de två enzymverkningarna, som är en förutsättning för experimentens utförbarhet, naturligtvis att framträda vida svagare vid jämförelse mellan en sådan lösning och en pepsinlösning än vid denna senares jämförande med en alkaliserad enzymlösning, och man har sålunda att överhuvudtaget vänta sig mindre påfallande resultat vid experiment med ej alkalibehandlade löpelösningar.

Särskilt synes det a priori böra vara mycket svårt, om ens utförbart, att med ej alkaliserade lösningar pröva frågan, om kymosinets verkan avtager med stigande syregrad eller icke. Då pepsinet är det i sur vätska ojämförligt kraftigast verkande enzymet, och då denna verkan obestridligen tilltager med stigande syregrad, har man nämligen att vänta sig, att det hämmande inflytande, som syran möjligen kan utöva på kymosinet, i regel skall mer än kompenseras av syrans gynnsamma inverkan på pepsinet och att därför en lösning, som innehåller både pepsin och kymosin, i allmänhet skall visa en med ökad syregrad tilltagande digestionsförmåga. I alla händelser borde det vara endast vid så låga syregrader, att de ej synnerligen starkt påverkade pepsinet, under det att de verkade hämmande på kymosinet, som man kunde hava utsikt att vid tjänlig disproportion mellan de två enzymverkningarna komma till några jämförelsevis påtagliga resultat. Oberoende av vad man hade att vänta eller ej vänta sig, var det i alla händelser nödvändigt att anställa en del försök även med ej alkaliserade löpelösningar, och här anföras därför några sådana.

Försök 4. Samma syntoninlösning som i försök 3, endast med den skillnad, att lösningen i försök 3 hade varit upphettad till 65° under helt kort tid. Löpelösningen innehöll 0,040 och pepsinlösningen 0,005 % fasta ämnen, båda innehöllo 0,005 % HCl. Lösningarna P_1 och L_1 visade båda så svag pepsinverkan, att de voro overksamma på METT's prov men verkade på fibrin. Relationen mellan enzymverkningarna var för pepsin $P_1 : L_1 = 4 : 1$ och för kymosin $= 1 : 20$. Vanlig försöksanordning med serien *A* och *B*, den senare med 0,068 % HCl. Temperaturen 37—38° C. och försökstiden $2\,^1/_2$ timmar. Albumosmängderna i serien *A* voro: $P_1 = 0{,}00$ och $L_1 = 0{,}087$ gm $= 20{,}7$ % av syntoninet. I serien *B* voro de: $P_1 = 0{,}223$ och $L_1 = 0{,}144$ gm, d. v. s. resp. 53,1 och 34,3 %.

Den översiktliga sammanställningen ger följande resultat:

Enzymlösning	Pepsin	Kymosin	Kongo negativ	0,068 % HCl
P_1	4	1	0,0 = 0,0 %	0,223 = 53,1 %
L_1	1	20	0,087 = 20,7 %	0,144 = 34,3 %

Pepsinlösningen P_1, vars halt av pepsin var 1 : 40 000, verkade i följd av denna tämligen starka utspädning jämförelsevis dåligt på mjölk (13 minuter vid 29° C.) och var vid negativ kongo-

reaktion overksam på muskelsyntonin. Löpelösningen däremot, vars halt av pepsin motsvarade 1 : 160 000, men som verkade bra på mjölk (40 sekunder vid 29° C.), omsatte däremot under samma förhållanden (negativ kongoreaktion) 20,7 % av syntoninet i albumoser. Även detta försök visar sålunda slående pepsinets och kymosinets olika förhållande vid denna låga aciditet. Vid närvaro av 0,068 % fri klorvätesyra blir här likasom i alla andra försök förhållandet mellan enzymverkningarna omvändt, så att pepsinlösningen verkar betydligt kraftigare än löpelösningen. I följd av löpelösningens relativt höga pepsinhalt verkade även denna lösning bättre vid den högre syregraden än vid negativ kongoreaktion, och någon hämmande inverkan av syran på kymosinet kan sålunda ej visas. Liknande är förhållandet i följande försök.

Försök 5. Syntoninlösning med 1,20 % syntonin och 17,3 mgm HCl på varje gm syntonin. Löpelösningen innehöll 0,040 % fasta ämnen och pepsinlösningen 0,050, båda med 0,005 % HCl. Båda lösningarna voro verksamma vid METT's prov, L_1 dock så mycket svagare än P_1, att pepsinrelationen ej med detta prov kunde säkert fastställas. Enzymrelationen var för pepsin (enligt fibrinprovet) $P_1 : L_1 = 20 : 1$ och för kymosin $= 1 : 2,5$. Serien *B* innehöll 0,067 % HCl. Temperaturen var 38—39° C. och försökstiden 2 $^1/_2$ timmar. Albumosernas mängd i serien *A* var i $P_1 = 0,017$ och i $L_1 = 0,081$ gm, motsvarande 4,7 och 22,5 % av syntoninet. I serien *B* voro motsvarande värden i $P_1 = 0,323$ och i $L_1 = 0,120$ gm, motsvarande i procent av syntoninet 89,7 resp. 33,3 %.

Den översiktliga sammanställningen ger följande resultat:

Enzymlösning	Pepsin	Kymosin	Kongo negativ	0,067 % HCl
P_1	20	1	0,017 = 4,7 %	0,323 = 89,7 %
L_1	1	2,5	0,081 = 22,5 %	0,120 = 33,3 %

Detta försök gav alltså likartat resultat med det föregående, och även i detta fall verkade löpelösningen kraftigare vid närvaro av en något större mängd fri syra än vid negativ kongoreaktion. Följande försök förhöll sig något annorlunda.

Försök 6. Syntoninlösning med procenthalten 1,3 samt 19,7 mgm HCl på varje gm syntonin. Pepsinlösningen 0,020 och löpelösningen 0,026 % fasta ämnen. Kymosinlösningen overksam vid METT's prov. Enzymrelationen för pepsin (enligt fibrinprovet)

P : L_1 = 30 : 1 och för kymosin = 1 : 4,4. Serien *B* innehöll 0,068 % HCl. Temperaturen 38° C., försökstid 1 1/2 timme. Albumosernas mängd i serien *A* var i P_1 = 0,032 och i L_1 0,090 gm motsvarande 8,2 och 23,1 % av syntoninet. Motsvarande värden för serien *B* voro P_1 = 0,280 och L_1 = 0,089 gm eller i procent av syntoninet resp. 71,5 och 22,8 %.

Den översiktliga sammanställningen ger följande resultat:

Enzymlösning	Pepsin	Kymosin	Kongo negativ	0,068 % HCl
P_1	30	1	0,032 = 8,2 %	0,280 = 71,5 %
L_1	1	4,4	0,090 = 23,1 %	0,089 = 22,8 %

Resultatet är sålunda även i detta fall i huvudsak detsamma som i alla föregående försök, i det att dels albumosbildningen vid frånvaro av fri syra skedde rikligare i den kymosinrikare än i den pepsinrikare vätskan och dels förhållandet blev det omvända vid närvaro av fri syra (0.068 % HCl). Anmärkningsvärdt är däremot, att albumosbildningen med den kymosinrikare löpelösningen i detta försök ej blev större utan snarare något mindre vid den högre aciditeten. Skillnaden är visserligen så liten, att värdena i båda fallen kunna betraktas som nästan identiska, men detta visar främst, att kymosinverkan ej stegrats av den större mängden syra, och därnäst att, trots löpelösningens förmåga att digerera fibrin, någon pepsinverkan här ej kommit till synes. Detta torde svårligen kunna förklaras annorlunda än genom det antagandet, att kymosinverkan av syran hämmats i sådan grad, att den minskning i albumosbildningen, som därav betingades, ungefär kompenserade den ökade albumosbildning, som härrörde från pepsinets verkan i samma lösning. Sådana fall hade man a priori att vänta sig vid försök med ej alkaliserade löpelösningar; och om den givna förklaringen är riktig, skulle detta försök alltså visa den fria klorvätesyrans förmåga att hämma kymosinets verkan, även då förekomsten av särskilda, genom alkaliinverkan bildade hämmande ämnen är utesluten.

Naturligtvis krävas ytterligare undersökningar rörande denna fråga och sådana äro även under utförande, delvis efter en annan princip. Svårigheterna att under nuvarande förhållanden kunna anskaffa det erforderliga arbetsmaterialet — även en för lösningarnas prövning erforderlig oklanderlig mjölk — äro emellertid så stora, att undersökningarna ännu ej kunnat behörigen

genomföras. Jag hoppas därför, att i en annan uppsats kunna återkomma till denna fråga.

Huvudresultatet av de nu meddelade försöken är, att de två olika enzymverkningarna framträda på alldeles samma sätt i fråga om sura lösningar av muskelsyntonin som i fråga om acidleguminatlösningar. Samtliga försöken visa, att kymosin inverkar på syntonin, därvid bildande albumoser, vid en syregrad, vid vilken pepsinet är overksamt eller i alla händelser en säker pepsinverkan ej kan påvisas. De ådagalägga vidare, att ett visst motsatsförhållande mellan pepsin och kymosin finnes av den art, att pepsinverkan med ökade syregrader tilltager (inom här ej närmare prövade gränser), under det att kymosinverkan snarare synes visa ett motsatt förhållande. En följd härav är ock det i alla försöken konstaterade förhållandet, att den enzymatiska processen visar ett motsatt förhållande vid frånvaro av fri syra och vid starkare aciditet.

Om dessa iakttagelsers goda överensstämmelse med den dualistiska och oförenlighet med den unitariska uppfattningen av magenzymens natur gäller detsamma, som i en föregående uppsats blivit sagt om försöken med acidleguminat. Jag kan sålunda i denna punkt utan vidare hänvisa till ifrågavarande uppsats.[1]

[1] Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd 102, s. 105—147.

Tryckt den 10 januari 1919.

Uppsala 1919. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 5. N:o 8.

Über Additionskatalysen mittels Diäthyloxoniumsalzen: $\frac{C_2H_5}{C_2H_5}O\langle\frac{H}{R}$.

Von

OSSIAN ASCHAN.

Mit 1 Figur im Texte.

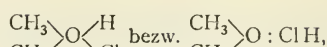
1. Einleitung, kurze Historik bezw. Charakteristik der Oxoniumverbindungen.

Die Vierwertigkeit des Sauerstoffs[1] wurde zuerst von NAQUET[2] im Jahre 1864 ausgesprochen, und zwar auf Grund der Zusammengehörigkeit dieses Elements mit Schwefel, Selen und Tellur, welche sämtlich vierwertig sind. Eine experimentelle Bestätigung fand diese Ansicht erst 1875, als FRIEDEL[3] den Nachweis führte, dass eine Verbindung, $(CH_3)_2O \cdot HCl$, des Dimethyläthers mit trocknem Chlorwasserstoff existiert, worin er vierwertigen Sauerstoff annahm. Die Verbindung siedet unter Zersetzung bei $-3°$ bis $-1°$. WURTZ gab dem Körper etwas später die Formeln

[1] Ein vollständiges Literaturverzeichnis vor dem Jahre 1902 über den Gegenstand ist zu finden in zwei Abhandlungen von P. WALDEN: *Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs* (Ber. **34**, 4185 [1901]) und *Über den mehrwertigen Sauerstoff* (Ber **35**, 1764 [1902].

[2] C. r. **58**, 381, 675 (1864).

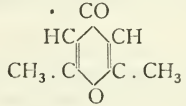
[3] Bull. [2] **24**, 166, 241 (1875). C. r. **81**, 152 (1875).



welche jedoch von einigen seiner Fachgenossen widersprochen wurden. Die von JUTTNER[1] ausgesprochene Ansicht, die für unsere Darstellung eines besonderes Interesse hat, nämlich dass auch *der Diäthyläther basische Eigenschaften zeigt und sich mit Chlorwasserstoff zu einer salzartigen Verbindung zusammentritt*, war indes geeignet, die Einwände zu beseitigen.

Schon viel früher hatte sich VAN'T HOFF,[2] von theoretischen Gesichtspunkten ausgehend, dahin geäussert, dass die zwei ersten Valenzen sowohl des Schwefels wie des Sauerstoffs negativ sind, dass aber die dritte und vierte Valenz sich bestimmt positiv äussern, was u. A. aus den Verbindungen des Methyloxyds (Methyläthers) mit starken Säuren ergiebt.

Nachdem BRÜHL[3] auf Grund spektrometrischer sowie anderer physikalisch-chemischer Arbeiten wichtige Gründe, die sich hauptsächlich auf dem Verhalten des Wassers und Wasserstoffperoxyds beruhten, für die Vierwertigkeit des Sauerstoffs gebracht hatte, haben kurz darauf bezw. fast gleichzeitig COLLIE und TICKLE[4] in ihrer bekannten, experimentell bahnbrechenden Arbeit in den Additionsprodukten des Dimethylpyrons



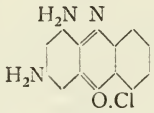
mit 1 Mol. von Halogenwasserstoffsäuren, von Salpetersäure, von Oxalsäure usw. Salze eines Körpers mit vierwertigem basischen Sauerstoff angenommen. Die genannten Forscher zeigten zugleich vermittels physikalischen Bestimmungen über die Leitfähigkeit, dass tatsächlich diese Verbindungen als Oxoniumsalze, d. h. als Derivate eines hypothetischen basischen Körpers H_3O . OH, aufzufassen seien.

---

[1] Zeitschr. physik. Ch. **38**, 56 (1901).
[2] Ansichten über organische Chemie 1, 62 ff (1877—1881).
[3] Ber. **28**, 2847, 2866 (1895); **30**, 163 (1897), **33**, 1710 (1900).
[4] J. ch. Soc. **75**, 710 (1899).

Hieran reihten sich die Messungen WALKER's[1] und BREDIG's[2] über die Stärke der basischen Eigenschaften des Dimethylpyrons, sowie die von WALDEN,[3] durch welche ebenfalls diese wie auch andere physikalische Konstanten festgestellt, sowie der Nachweis geführt wurden, dass Dimethylpyron tatsächlich »Salze», d. h. Elektrolyte zu bilden vermochte. In einer weiteren Arbeit[4] studierte der Letztgenannte dann den amphoteren Charakter des Dimethylpyrons.

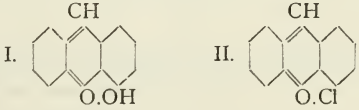
Die schon früher von KEHRMANN[5] ausgesprochene Ansicht über die Oxoniumnatur der Azoxoniumsalze, zum Beispiel



trugen wesentlich bei, die Aufmerksamkeit auf Verbindungen mit vierwertigem, basischem Sauerstoff zu lenken, der den der Dibenzoxazingruppe zugehörigen Farbstoffen eigen ist.

Von grundlegender Bedeutung waren zur gleicher Zeit die bekannten Arbeiten von BAEYER und VILLIGER,[6] welche auf die systematische Untersuchung über die basischen Eigenschaften des vierwertigen Sauerstoffs sehr befördernd wirkten.

Zur gleichen Zeit stellte WERNER[7] Verbindungen mit Säuren, und zwar von gewöhnlichem Xanthon sowie Phenonaphtoxanthon usw. dar, die er *Carboxoniumsalze* nannte. Die Salze des Chlorwasserstoffs mit der einfachsten Xanthoniumbase I. hat nach ihm die Konstitution II.:



[1] B. **34**, 4115 (1901).
[2] B. **35**, 271 (1902).
[3] B. **34**, 4191 ff. (1901).
[4] Ber. **35**, 1770 (1902).
[5] Ebenda **32**, 2602, 2610 (1899); **34**, 1623 (1901).
[6] Ebenda **34**, 2679, 3612 (1901).
[7] Ebenda **34**, 3300 (1901).

Zu derselben Reihe und als ähnlich konstituiert rechnete er ferner auch die der Fluoresceingruppe, sowie der Rhodamin-, Rosamin- und Pyroninreihe angehörigen Farbstoffe. Für das γ-Pyron selbst, das er auch zur Salzbildung befähigt fand, formulierte er die Salze in folgender Weise:

Diese Art der Erklärung fällt indes nach BAEYER und VILLIGER[1] fort für Pyron sowie für das Zustandekommen der Oxoniumsalze der meisten anderen Verbindungen mit vierwertigem Sauerstoff, da diese Salze von Acetylchlorid bezw. Phosphorchlorid nicht angegriffen werden.

Die vierwertige und noch höher wertige Natur des Sauerstoffs wurde auch in einer Arbeit von ARCHIBALD und MC INTOSH[2] behandelt. Danach kommen Additionsprodukten von Säuren an Wasser, Alkoholen, Ketonen und Äthern, die bei niedriger Temperatur z. T. als chemische Individuen, teilweise aber nur in Lösungen als in Dissoziation begriffenen Systeme auftreten, die Natur von Oxoniumverbindungen zu, eine Ansicht, der sich auch DECKER und FALLENBERG in ihren wichtigen Arbeiten »Über Phenopyrylium und höhere homologe und isologe Pyryliumringe»[3] sowie »Zur Begründung Oxoniumtheorie»[4] anschliessen.[5] Die Verfasser führen an, *dass die Oxoniumsalze durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur hydrolysiert werden,* weshalb dieselben nur in Gegenwart von freien Säuren existenzfähig sind. Ferner stellen DECKER und FALLENBERG einen Vergleich zwischen isologen Verbindungen der Ammoniumreihe und denen der Oxoniumreihe an und finden folgenden Satz durch die allgemeine Erfahrung bestätigt:

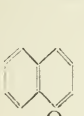
»*Sauerstoff büsst seine sekundären Valenzen* (also die beiden,

[1] Ber. **34**, 3615 (1901).
[2] Proc. Ch. Soc. **20**, 139; Journ. Ch. Soc. **85**, 919 (1904)
[3] Ann. **356**, 281 (1907).
[4] Ebenda **364**, 1 (1909).
[5] Vergl. letztere Abh., S. 4.

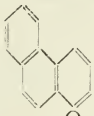
die für seinen vierwertigen Zustand eigen sind) *allgemein bei niedrigerer Temperatur ein als Stickstoff.*»

Die Verfasser fügen hinzu, dass bei einer Temperatur, bei der Ammoniumverbindungen noch ganz beständig sind, isologe (analog konstituierte) Oxoniumverbindungen der Degradation anheimfallen oder nicht mehr existenzfähig sein können; das wäre der hauptsächlichste Grund der Unbeständigkeit der Oxoniumverbindungen. Der vierwertige Schwefel stehe in dieser Beziehung zwischen dem Stickstoff und dem Sauerstoff.

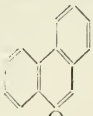
Zugleich führen DECKER und FELLENBERG in ihrer oben zitierten zweiten Arbeit, durch die Darstellung der den Salzen des Chinolins, Naphtochinolins und Phenanthridins sehr ähnlichen isologen Sauerstoffsalze, die als Derivate des



Phenopyryliums



Naphtopyryliums



Diphenopyryliums

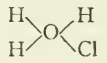
aufgefast werden müssen, den strengen Beweis für die Existenz des basischen vierwertigen Sauerstoffs. Sie gelangen auf Grund derselben zu dem folgenden Satze:

»*Der vierwertige basische Sauerstoff muss daher in der Gebäude der Strukturtheorie neben dem 5-wertigen Stickstoff, dem 4-wertigen Schwefel und dem 3-wertigen Jod als gleichberechtigter Baustein betrachtet werden.*»

2. Die katalytische Addition von Chlorwasserstoff an ungesättigten Verbindungen mittels Äthers.

Aus dem, was man über die Stabilität der Oxoniumsalze weiss, geht hervor, dass die Additionsprodukte von Halogenwasserstoff an die Äther leicht von Wasser zerlegt werden, während ähnliche Salze der Phenopyryliumgruppe, der Xanthoniumgruppe sowie der Oxazolfarbstoffe in wässriger Lösung nicht hydrolysiert werden. Dass die letzteren, welche den quater-

närен Ammoniumsalzen entsprechen, beständiger sind, ist von vorn herein zu erwarten, weil die drei Valenze des vierwertigen Sauerstoffs, die bei der elektrolytischen Dissoziation dem positiven Ion angehörig bleiben, in einem Ringkomplexe fixiert sind. Der strukturelle Unterschied der Ätheroxoniumsalze bedingt aber, dass der Halogenwasserstoff wieder leicht abgetrennt werden kann, etwa wie aus dem hypothetischen Verbindung von Chlorwasserstoff mit Wasser,



deren Existenz in der wässrigen Salzsäure anzunehmen ist und die wahrscheinlich noch weniger beständig ist, wie die entsprechenden Ätherverbindungen von FRIEDEL bezw. von JUTTNER:

An dieser Analogie anknüpfend, möchte ich hier auf die eigentümliche Wirkung erinnern, welche kleine Wassermengen auf die vollständige Addition von Halogenwasserstoff an Kohlenwasserstoffen ausüben, welche zwei Doppelbildungen enthalten. Es sind nämlich mehrere Fälle bekannt, in denen ganz trockner Chlorwasserstoff nur die eine Äthylenbindung angreift und sich daran addiert, während die andere entweder intakt bleibt oder wenigstens nur ganz langsam unter Bildung des Dihydrochlorids affiziert wird. Ein typischer Beispiel dieser Art ist das Dipenten bezw. die Limonene, welche nach WALLACH und KREMERS[1] bei peinlicher Abschluss von Feuchtigkeit das Monohydrochlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, bilden, welches sich gegen trocknem Salzsäuregas wie eine gesättigte Verbindung verhält; auf Zusatz selbst von Spuren von Wasser oder in wässrigen Lösungsmitteln wird aber auch das zweite Molekul von Chlorwasserstoff aufgenommen. Ähnlich verhält sich Terpinen.[2] Dieselbe Beobachtung wurde von mir kürzlich an Isopren gemacht;[3] jedoch bildet sich hierbei auch teilweise das Dihydrochlorid.

[1] Ann. **270**, 188 (1892).
[2] WALLACH, Ann. **356**, 199 (1907).
[3] O. ASCHAN, Ber. **41**, 1303 (1918).

Zur Klarlegung dieser auffallenden Verschiedenheit habe ich angenommen, dass die Wirkung der Feuchtigkeit eine katalytische ist. Der überschüssig zugeleitete Chlorwasserstoff trete mit der kleinen Wassermenge zu dem nur ephemär existenzfähigen Oxoniumsalz, $H_2O\langle^{H}_{Cl}$, zusammen, das in Gegenwart des Äthylenkörpers seinen Gehalt an Chlorwasserstoff gleich abgibt, wieder eine neue Menge davon additionell aufnimmt, wieder abspaltet usw. Der trockne Chlorwasserstoff vermag sich nur an die eine Äthylenbildung anzulagern, welche leichter aufspaltbar ist.

Diese Überlegung führte mich dann, unter Beachtung der analogen Zusammensetzung des Ätheroxoniumadditionsproduktes mit Chlorwasserstoff zu dem Gedanken, den gewöhnlichen Äther als Katalysator bei der Addition von Halogenwasserstoff an Terpene und andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe anzuwenden. Dass die Voraussetzungen richtig waren, zeigte das schnelle Gelingen der Addition in allen von mir untersuchten Fällen, und nicht nur wenn es sich um eine schnelle und vollständige Aufnahme von einem Mol des Chlorwasserstoffs an verschiedene monozyklische Terpene handelt, sondern auch an bizyklischen Terpenen sowie an Äthylen- und Diäthylenkörpern der aliphatischen Reihe. Folgende Beispiele seien erwähnt, die mir gerade jetzt noch in Erinnerung sind; wo die Literaturangaben fehlen, sind die Resultate nicht früher publiziert worden:

1) Addition von Chlorwasserstoff an synthetisches Pinen[1] nach WALLACH, aus Nitrosopinen mit Anilin.

2) Darstellung von *tertiärem Pinenhydrochlorid*.[2]

3) » » *Limonen-* und *Dipenten-mono-* und *-dihydrochlorid*.

4) Darstellung von *Sylvestrendihydrochlorid*.

5) » » *Kamphenhydrochlorid*.[3]

6) » » *Isopinenhydrochlorid*.[4]

[1] O. ASCHAN, *Om tertiär Pinenhydroklorid*, Öfvers. Finska Vet.-Soc. förh., Bd LVII, 1914—1915, Afd. A, N:o 1, S. 7.

[2] Ebenda, S. 8 ff.

[3] O. ASCHAN, Ann. **410**, S. 229 (1914).

[4] O. ASCHAN, Öfvers. Finska Vet.-Socis förh., LI, 1908—1909, Afd. A, N:o 9, S. 7.

7) Darstellung von *Zyklofenchenhydrochlorid (β-Pinolenhydrochlorid)*.[1]

8) Darstellung von *α-Pinolenhydrochlorid*.[2]

9) » » *Santenhydrochlorid*.[3]

10) » » *Trimethyläthylenhydrochlorid*.[4]

11) » » *Isopren-mono-hydrochlorid* und *-dihydrochlorid*.[5]

Aus den betreffenden Literaturstellen geht hervor, dass *der Äther einen ganz vorzüglichen Katalyt für die sonst ziemlich langsam stattfindende Addition von Chlorwasserstoff an ungesättigte Kohlenwasserstoffe darstellt.*

Ohne Anwendung von Äther wäre z. B. die Entdeckung des als Zwischenprodukt für das gewöhnliche feste Pinenhydrochlorid auftretende *tertiäre Pinenhydrochlorid*[6] nicht gelungen.

Die Arbeitsweise bei dieser Methode ist einfach: Man versetzt den trocknen Kohlenwasserstoff mit 5—10 Gew.-Prozenten absolutem Äther in einem mit Korke und Zu- bezw. Ableitungsrohr versehenen und vorher tarierten Flasche, und leitet trocknen Chlorwasserstoff unter Kühlung ein. Das Ableitungsrohr ist mit einem Chlorcalziumrohr zur Abhaltung von Feuchtigkeit versehen. Zur Kühlung genügt gewöhnlich kaltes Leitungswasser, sonst Eiswasser, sowie in extremen Fällen, wie bei der Darstellung des tertiären Pinenhydrochlorids, eine gute Kältemischung. Sobald die Chlorwasserstoffaufnahme nachlässt, wie an den durchgehenden Gasblasen ersichtlich, wägt man das Reaktionsgefäss und leitet event. noch soviel von dem Gase ein, dass ein Mehrbetrag über die berechnete molare Reaksionsmenge, etwa von dem halben Gewicht des anfangs zugesetzten Äthers, vorliegt.

Die Flüssigkeit hält sich bei normal geleiteter Operation ungefärbt. Wenn eine dunkelviolette Farbe auftritt, ist dies ein Zeichen für die Gegenwart von Feuchtigkeit, wobei also die Reaktion, wie bei den monozyklischen Terpenen der Fall ist, über die erste Additionsstufe hinaus gegangen ist.

[1] O. Aschan, Ann. 387, S. 37 (1911).

[2] O. Aschan, Ebenda, S. 38 (1911).

[3] O. Aschan, Ber. 40, 4922 (1907); Öfvers. Finska Vet.-Soc:s förh. LIII (1910—1911), Afd. A, N:o 8, S. 7.

[4] O. Aschan, *Über Derivate der Petroleumpentane sowie einiger ihrer Homologe*, Ebenda LVIII 1915—1916, Afd. A, N:o 1, S. 25.

[5] O. Aschan, Ber. 41, 1303 (1918).

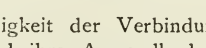
[6] Vergl. Note 2 auf voriger Seite, S. 8 ff.

Nachher wird zum Entfernen von Äther bezw. überschüssigem Chlorwasserstoff trockne Luft in der entgegengesetzten Richtung durchgesaugt, und event. noch zum selben Zweck im Vakuumexsikkator über Kalk gestellt. In der Terpenreihe krystallisiert das Reaktionsprodukt gewöhnlich. In dem Falle presst man es auf Porzellan und krystallisiert es um. Falls ein flüssiger Produkt vorliegt, gelangt man zum Reinprodukt durch Destillation in Vakuum.

Handelt es sich bei Kohlenwasserstoffen mit zwei Doppelbindungen um eine Addition von Chlorwasserstoff an beide durchzuführen, schichtet man unter die mit Äther versetzte Kohlenwasserstoffschicht einige Kubikzentimeter reine Salzsäure und verfährt sonst wie oben, nur wird bei der nachher ausgeführten Reinigung jene Schicht, die gewöhnlich während der Reaktion dunkel gefärbt wird, zunächst entfernt.

3. Über das Diäthyloxoniumsulfat.

Die Unbeständigkeit der Verbindung von Äthyläther mit Chlorwasserstoff und ihre Anwendbarkeit bei der Darstellung von Hydrochloriden ungesättigter Körper führte mich zu Versuchen, die Addition von Wasser an ungesättigten Verbindungen vorzunehmen[1], unter Anwendung einer Mischung der theoretischen Mengen von absolutem Äther und Schwefelsäuremonohydrat, worin ich die Existenz des *Diäthyloxoniumsulfats* von der Formel



vermutete. Die Resultate dieser Versuche bilden den wesentlichen Teil dieser Abhandlung. Die Versuche wurden überhaupt in der Weise ausgeführt, dass Schwefelsäuremonohydrat unter effektiver Kühlung, jenach den Umständen entweder in der molaren oder überschüssigen Äthermenge aufgelöst, und die dickliche, gut gekühlte Lösung allmählich, event. nach Zugabe der nötigen Wassermenge[2] mit dem ungesättigten Körper vorsichtig

[1] Dieser Teil der Untersuchung wurde grösstenteils schon 1913 ausgeführt, und in diesem Jahre ergänzt. An der Arbeit waren die Herren Studd. A. Mielonen und G. Sundman beteiligt.

[2] Es wurde festgestellt, dass ein unter Eis-Kocksalz-Kühlung bereitetes äquimolares Produkt (aus 4,9985 g absolutem Äther und 6,6030 g Schwefelsäure

versetzt wurde; dabei wurde wieder eine übermässige Erhitzung durch die entbundene Reaktionswärme vermieden. Nachher gab man viel Wasser hinzu, die frei gewordene Schwefelsäure wurde mit Soda neutralisiert und das Produkt mittels Dampfdestillation oder Filtrieren abgeschieden.

Beobachtungen über das Diäthyloxoniumsulfat.

Die Bildung eines Körpers dieser Art durch Zugabe von Schwefelsäure an wasserfreien Äther ist meines Wissens früher nicht studiert worden. Es hatte erhebliches Interesse nachzuweisen, ob eine Oxoniumverbindung von dieser Zusammensetzung tatsächlich existiert und beständig ist. Da sich eine äquimolare Mischung obiger Art bei der Behandlung mit viel Wasser, wie bei einer qualitativen Probe unmittelbar hervorging, in ihre Komponenten zerlegt wird, musste der Nachweis indirekt geführt werden. Zu dem Ende wurde folgende Versuchsreihe angestellt.

Zu 13,226 g Schwefelsäure-monohydrat wurden 9,992 g absoluten Äthers (1 Mol : 1 Mol) unter Kühlung mit Eis-Kochsalz tropfenweise unter Schütteln gegeben. Das Produkt wurde in zwei gleichen Teilen a) und b) abgewogen;

a) wurde wieder in zwei Teilen, α und β, geteilt, von denen die eine (α) destilliert wurde, um Äthylalkohol, der sich vielleicht neben Äthylschwefelsäure nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} H \\ O\,.\,SO_2OH \end{matrix} \;=\; \begin{matrix} C_2H_5\,.\,OH + \\ C_2H_5 - O\,.\,SO_2\,.\,OK \end{matrix}$$

gebildet haben könnte, nachzuweisen. Im Destillate konnte aber Alkohol nicht festgestellt werden. Der zweite Teil (β) wurde auf Eis gegossen, die wässrige Lösung mit Baryumkarbonat neutralisiert, und das Filtrat eingedampft. Dabei blieb aber nur eine kleine Menge eines syrupösen Baryumsalzes ungelöst;

b) wurde im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure gestellt und jeden Tag (mit einer zufälligen Unterbrechung auf eine Woche, s. weiter unten) gewogen. Die zur Aufnahme der abgegebenen Dämpfe am Boden des Exsickators befindliche Schwefelsäure wurde jeden zweiten Tag gewechselt. Es zeigte

monohydrat), das ein zähes Öl darstellte, sich erst auf Zusatz von 0,55 g Wasser unter Ätherabscheidung trübte. Das Ätheroxoniumsalz war also noch in Gegenwart von etwa 5 % Wasser bei etwa 0° beständig.

sich, dass von Tag zu Tag eine stetige Gewichtsabnahme des Versuchsgefässes stattfindet, wie aus der folgenden Tabelle I. ersichtlich:

Tabelle I.

Zeit	Abgegebene Äthermenge		Zeit	Abgegebene Äthermenge	
	in Gr.	in %		in Gr.	in %
1. Tag	0,1230	2,5	1. Tag	0,0619	1,2
1. »	0,1110	2,2	1, »	0,0486	0,97
1. »	0,1170	2,3	1. »	0,0494	0,98
1. »	0,1070	2,1	1. »	0,0496	0,99
1. »	0,1022	2,0	1. »	0,0507	1,0
1. »	0,1162	2,3	1. »	0,0501	1,0
1. »	0,0936	1,9	1. »	0,0480	0,9
1. »	0,0192	0,4	1. »	0,0382	0,8
1. »	0,0788	1,7	1. »	0,0383	0,8
1. »	0,0637	1,3	1. »	0,0316	0,6
1. »	0,0745	1,5	1. »	0,0431	0,9
1. »	0,0432	0,9	1. »	0,0362	0,7
1. »	0,0371	0,7	1. »	0,0392	0,8
1. »	0,0263	0,5	1. »	0,0401	0,8
1. »	0,0464	0,9	1. »	0,0398	0,8
1. »	0,1060	2,1	1. »	0,0410	0,8
1. »	0,0402	0,8	1. »	0,0314	0,6
1. »	0,0508	1,0	1. »	0,0292	0,6
1. »			1. »	0,0363	0,7
1. »			1. »	0,0369	0,7
1. »			1. »	0,0352	0,7
1. »	0,4082	8,2	1. »	0,0325	0,7
1. »			1. »	0,0311	0,6
1. »					
1. »					

Veranschaulicht man die Resultate graphisch, indem man die Abszisse durch die Zeit, die Ordinate durch die nach Tabelle I. allmählich abgegebene Äthermenge, berechnet nach der folgenden Tabelle II., anordnet, so gelangt man zu der sich daran anschliessenden Kurve:

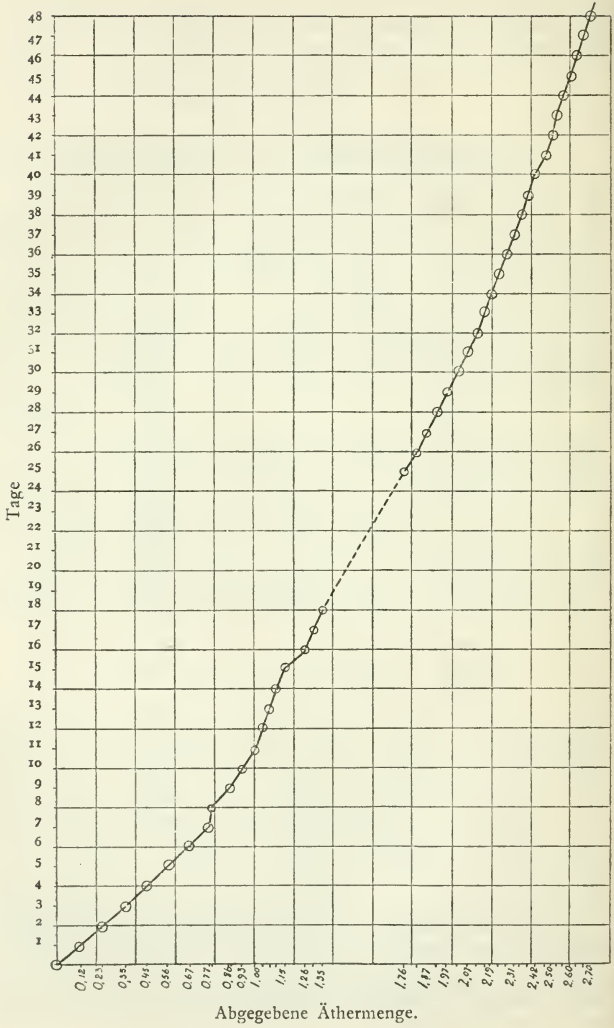
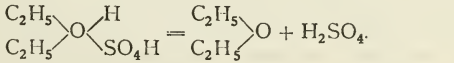

Tage
Abgegebene Äthermenge.

Tabelle II.

Zeit	Abgegebene Äthermenge	Zeit	Abgegebene Äthermenge	Zeit	Abgegebene Äthermenge
Nach 1 Tag	0,1230 g	Nach 17 Tag.	1,3054 g	Nach 33 Tag.	2,1609 g
» 2 Tag.	0,2340 »	» 18 »	1,3562 »	» 34 »	2,1992 »
» 3 »	0,3510 »	» 19 »	wurde nicht gewogen	» 35 »	2,2308 »
» 4 »	0,4580 »	» 20 »		» 36 »	2,2739 »
» 5 »	0,5602 »	» 21 »		» 37 »	2,3101 »
» 6 »	0,6764 »	» 22 »		» 38 »	2,3493 »
» 7 »	0,7700 »	» 23 »		» 39 »	2,3894 »
» 8 »	0,7892 »	» 24 »		» 40 »	2,4292 »
» 9 »	0,8680 »	» 25 »	1,7644 g	» 41 »	2,4702 »
» 10 »	0,9317 »	» 26 »	1,8263 »	» 42 »	2,5016 »
» 11 »	1,0062 »	» 27 »	1,8749 »	» 43 »	2,5306 »
» 12 »	1,0494 »	» 28 »	1,9243 »	» 44 »	2,5671 »
» 13 »	1,0865 »	» 29 »	1,9739 »	» 45 »	2,6040 »
» 14 »	1,1128 »	» 30 »	2,0246 »	» 46 »	2,6392 »
» 15 »	1,1592 »	» 31 »	2,0747 »	» 47 »	2,6717 »
» 16 »	1,2652 »	» 32 »	2,1227 »	» 48 »	2,7028 »

Wie aus der Kurve ersichtlich, findet während der Versuchszeit eine allmählich abnehmende Abgabe einer flüchtigen Substanz statt. Die Gewichtsabnahme war beim Abbrechen der Versuche noch nicht beendigt. Sie betrug erst nach 6 Wochen etwa die Hälfte des angewandten Äthers, falls nun diese als solcher abgegeben worden war. Die Kurve scheint nämlich meiner Ansicht nach anzugeben, dass hauptsächlich eine Dissoziation der Diäthyloxoniumverbindung stattfindet, wobei Äther entweicht:



Die Krümmung ist wohl so zu deuten, dass nebenbei eine chemische Einwirkung langsam stattfindet, wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} H \\ O\,.\,SO_2\,.\,OH \end{matrix} = \begin{matrix} C_2H_5\,.\,OH + \\ C_2H_5\,.\,O\,.\,SO_2\,.\,OH. \end{matrix}$$

Um einiges hierüber zu erfahren, wurde der Inhalt des Gefässes, worin das Produkt des 48-tägigen Verdampfens vorhanden war, mit Eiswasser versetzt und mit $BaCO_3$ neutralisiert. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft, und der erhaltene Rückstand eines Baryumsalzes, welcher etwa 0,15 g wog, wurde in wenig Wasser aufgenommen, und die Lösung von etwas ungelöster körniger Substanz abfiltriert. Beim Versetzen mit Alkohol schied sich ein in Schuppen krystallisierendes Salz aus, welches nach dem Trocknen analysiert wurde. Die Analyse ergab:

1. 0,0811 g gaben 0,0422 g $BaSO_4$; Ba = 30,6 %.
2. 0,037 » » 0,019 » » ; Ba = 30,02 %.

Für Baryumäthylsulfat $(C_2H_5\,.\,SO_4)_2Ba + 2\,H_2O$, wird berechnet Ba = 32,45 %.

Wahrscheinlich war die Substanz, deren kleine Menge kein Umkrystallisieren zugelassen hätte, mit irgend einem anderen Baryumsalz mit mehr Baryum als das Baryumäthylsulfat vermengt. Baryumäthylsulfonat $(C_2H_5\,.\,SO_3)_2Ba + H_2O$ mit 36,81 % Baryum käme in Frage. Da es sich nur um ein Konstatieren handelt dass tatsächlich eine chemische Reaktion neben der Dissoziation in Äther und Schwefelsäure zu kleinerem Betrage stattfindet, wurde der obige zeitraubende Versuch nicht wiederholt. Als weiterer Nebenvorgang käme auch eine Bildung von schwefliger Säure als Produkt einer oxydierenden Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf das organische Material in Betracht.

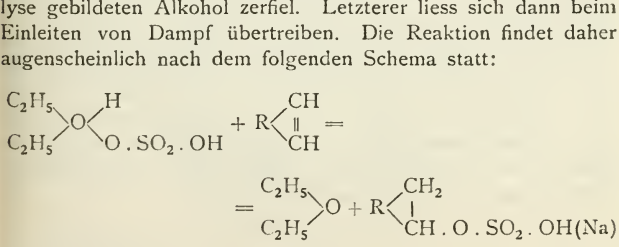
Dass eine Verbindung von Äther und Schwefelsäuremonohydrat sogleich nach dem Mischen der beiden Körpern tatsächlich eintritt, geht ferner aus der *starken Temperaturerhöhung* hervor, welche stattfindet, wenn man bei der Operation Abkühlung vermeidet, und auch aus dem Umstande hervor, dass sich die Mischung der beiden Komponenten in äquivalenten Mengen *viel zähflüssiger* ist als die Schwefelsäure. Ein Versuch, die Mischung durch starke Abkühlung mit Eis-Kochsalz zum Krystallisieren zu bringen, gelang nicht.

Trotzdem geht aus dem mitgeteilten mit Wahrscheinlichkeit hervor, dass *ein in Abwesenheit von Wassen recht beständiges Diäthyloxoniumsulfat*

existiert.

4. Katalytische Addition an ungesättigte Verbindungen vermittels Diäthyloxoniumsulfats.

Bei den folgenden Versuchen dieser Reihe wurde eine Addition von Wasser an verschiedene Äthylenkörper, meistens an Kohlenwasserstoffe, unter Anwendung des neuen Katalyten ausgeführt. Man gab die Substanzen in das Reaktionsprodukt von Schwefelsäuremonohydrat und absolutem Äther, wobei in einigen Fällen vom letzteren, zum leichteren Flüssigmachen, ein Überschuss angewandt wurde, unter effektiver Kühlung und gutem Umschütteln hinzu. Nach kürzerem oder längerem Stehen, event. unter zeitweiligem Abkühlen, falls dabei die Temperatur (wie beim Pinen und Nopinen, bei denen exoterme Umlagerungen stattfinden) eine Neigung zur Steigerung zeigte, wurde das Produkt in überschüssige Sodalösung eingeführt. Hierbei löste sich das Produkt, mit Ausnahme des Äthers, welcher einen kleineren Teil des an der Reaktion nicht beteiligten Kohlenwasserstoffs und nicht selten Diterpene enthielt, in die Sodalösung auf. Daraus geht nun hervor, dass sich die Schwefelsäure, unter Einfluss der übertragenden Wirkung des Äthers, an die ungesättigten Körper hinzuaddiert hatte, wohl unter Bildung von saurem Schwefelsäureester, der dann beim nachherigen Kochen mit Wasser in Schwefelsäure und dem bei der Hydrolyse gebildeten Alkohol zerfiel. Letzterer liess sich dann beim Einleiten von Dampf übertreiben. Die Reaktion findet daher augenscheinlich nach dem folgenden Schema statt:



$$R\left\langle\begin{array}{l}CH_2\\ |\\ CH\,.\,O\,.\,SO_2\,.\,ONa\end{array}\right. + H_2O = R\left\langle\begin{array}{l}CH_2\\ |\\ CH\,.\,OH\end{array}\right. + HO\,.\,SO_2ONa.$$

Dies wäre nun der normale Gang der Umsetzung, deren zweite Phase sich indes nicht immer vollständig vollzieht. Statt der Bildung der Alkohole findet, wahrscheinlich im Momente der Berührung mit der Sodalösung, eine Wasserabspaltung statt, wobei entweder der entsprechende Kohlenwasserstoff zurückgebildet oder ein Isomeres, wie bei der Entstehung von Dipenten bezw. anderen Inversionsprodukten aus den Pinen oder Nopinen, entsteht. Nebenbei kann auch, wie schon oben angedeutet, auch Di- oder Polyterpene auftreten. Bei den weniger empfindlichen Alkoholen, wie dem Kamphenhydrat aus Kamphen oder dem Santenol aus Santen, entstehen zwar diese in beträchtlichen Mengen bezw. als Hauptprodukte, jedoch werden dabei immer wenigstens kleinere Mengen von Kamphen und Santen zurückgebildet, die als solche oder als Diterpene auftreten. In dem Falle aber, dass leichter empfindliche Alkohole zu erwarten sind, wie beim tertiären Isoamylalkohol aus Trimethyläthylen oder Terpineol aus Pinen bezw. Nopinen oder Dipenten, werden im letztgenannten Falle das ursprüngliche Terpen, beim Pinen bezw. Nopinen, die Wasserabspaltungsprodukte aus dem wohl intermediär gebildeten Terpineol (Dipenten, Terpinen, Terpinolen) neben Polymerisationsprodukten derselben beobachtet. Im Falle des Trimethyläthylens entsteht, neben kleinern Mengen des tertiären Isoamylalkohols, auch das dipolymere Diamylen in fast reinem Zustande.

Auch beim Pinen und Nopinen liegt, aus Analogierücksichten, kein Grund vor, die intermediäre Bildung der Schwefelsäureadditionsprodukte bezw. der daraus weiter zu erwartende Entstehung von Alkoholen anzuzweifeln. Sie ist um so wahrscheinlicher, da ein Versuch, das ungesättigte, aus jenen Terpenen in anderer Weise erhältliche Terpineol die Reaktion zu unterziehen, dieselben Produkte, also Dipenten usw. sowie grosse Mengen von Diterpenen, lieferte. Daher hat man wohl auch hier mit einem Fall der, wie es scheint, **ganz allgemeinen Hydratationsreaktion** zu tun, welche sich auch in der anderen von uns untersuchten Fällen **unter katalytischer Mitwirkung des Oxoniumsulfats** abspielt.

Von den recht zahlreichen Einzelnversuchen mit diesem Reagenz seien nur die wichtigsten hier angeführt.

a) Versuche mit Trimethyläthylen.

Versuch 1. 15,2 g absoluter Äther (1 Mol) wurden zu 19,8 g (1 Mol) Schwefelsäuremonohydrat unter wirksamer Eis-Kochsalz-Kühlung eingetröpfelt, worauf $^3/_4$ der theoretischen Menge (10,5 g) des reinen Kohlenwasserstoffs ebenfalls tropfenweise unter kräftigem Umschütteln zugegeben wurde. Das Reaktionsprodukt wurde ganz allmählich zu konz. Sodalösung gegeben, worin es sich bis auf eine Trübung auflöste. Die Flüssigkeit wurde erhitzt, nachher mit Äther geschüttelt, die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet, den Äther abdestilliert und der Rückstand destilliert:

bei 154—160° 33,9 %
» 160—170° 19,5 %
Rückstand über 170° 46,6 %.

Folglich war bei dem Versuche Dimethyläthylkarbinol, das nach folgendem Schema zu erwarten war:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=CH.CH_3 \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C(OH).CH_2CH_3$$

nicht entstanden, wohl aber, wie schon erwähnt, das Trimethyläthylen zum grossen Teil in das dipolymere Diamylen vom Siedep. 154—156° verwandelt worden. Nebenbei waren noch höhere Kondensationsprodukte gebildet.

Versuch 2. Um die Bildung des Diamylens sicher festzustellen, wurde obige Arbeitsweise mit den gleichen Mengen wiederholt. Bei der Fraktionierung gingen über:

vor 153° 3,0 g 28,6 %
153—156° 3,2 g 30,6 %
über 156° 1,6 g 15,7 %
Rückstand 1,05 g 10,0 %.

Die Fraktion 153—156° wurde über Na von neuem destilliert, und das spez. Gew. $d\frac{20}{4} = 0{,}7745$, $0{,}7763$ bezw. $0{,}7757$ oder im Mittel *0,7755* erhalten. Für Diamylen wird in der Literatur die Dichte 0,7715 bei 20° angegeben.

Versuch 3 wurde auch mit derselben Menge und gleichartig angestellt, nur mit dem Unterschied, dass 2,6 g Wasser, die doppelte für die Gleichung

$$(CH_3)_2C = CH \cdot CH_3 + H_2O = (CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$$

berechnete Menge, zu dem frisch bereiteten Diäthyloxoniumsulfat, vor der Zugabe des Trimethyläthylens zugesetzt wurde. Von dem wie früher behandelten Produkt destillierten:

vor 100°	1,2 g	11,4 %
100—105°	1,7 g	16,2 %
105—173°	4,95 g	47,1 %
Rückstand	1,75 g	16,7 %.

Die Fraktion 100—105° bestand offenbar aus *tertiärem Isoamylalkohol* (Isoamylhydrat), der in völlig reinem Zustande bei 101,5—102° siedet. Der Geruch war kampherartig und dem des Isoamylenhydrats völlig ähnlich.

Bei erneuter Destillation der Fraktion 105—173° wurden folgende Fraktionen erhalten:

bei 100—110°	0,9 g	18,2 %
» 110—153°	1,2 g	24,2 %
» 153—160°	1,3 g	26,3 %
Rückstand	1,45 g	29,3 %

Folglich beträgt die Alkoholmenge in Allem etwa 34,4 %. Die Fraktion 153—160° bestand fast völlig aus Diamylen.

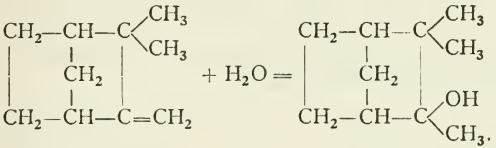
Bei Zugabe von Wasser zu dem Diäthyloxoniumsulfat wird also, ausser höher siedenden Kondensationsprodukten, Amylenhydrat in grösserer Menge als Diamylen gebildet. Zu dem Ende wird das Trimethyläthylen ganz langsam sowie unter gutem Umschütteln zu dem Reagenz zugegeben, sonst verläuft die

Reaktion unvollständig. Nach dem Zutropfen des Wassers darf keine Schicht auf dem Diäthyloxoniumsulfatlösung vor der Zugabe zur Sodalösung vorhanden sein, sondern die Flüssigkeit muss völlig homogen bleiben.

b) Versuche mit Kamphen.

I. *Mit wasserfreiem Oxoniumreagenz.*

Diese gelangen am besten. Das Produkt bestand, ausser aus regeneriertem Kamphen, aus dem nach der folgenden Gleichung gebildeten Kamphenhydrat:



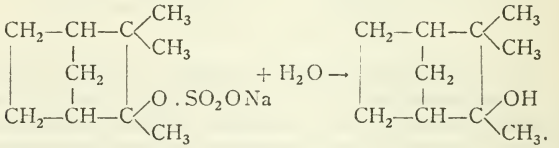
Das Kamphenhydrat, das ich früher[1] auf dem Umwege über Kamphenhydrochlorid, beim Behandeln desselben mit verdünnter Kalilauge bezw. Kalkmilch, erhalten habe, entsteht also diesmal durch direkte Hydratation bei etwa gewöhnlicher Wärme und unter katalytischer Einwirkung des Äthers.

Bei der Ausführung der Versuche wurde etwas mehr als 1 Mol Schwefelsäuremonohydrat unter effektiver Kühlung in Eis-Kochsalz zu 1 Mol absolutem Äther getröpfelt und etwa 10 % weniger als die molare Menge von Kamphen in drei Anteilen auf einmal zugegeben. Nach jedem Zusatz liess man die Temperatur durch Entfernen des Gefässes aus der Kältemischung etwas steigen, jedoch nicht über 20°; nachher wurde wieder vor dem neuen Zusatz des Kamphens gekühlt. Nach dem dritten Zusatz liess man eine gewisse, zwischen $^1/_4$ und 2 Stunden variierende Zeit bei Zimmerwärme stehen, ohne dass eine weitere Temperaturerhöhung zu beobachten war, das Reaktionsgemenge in überschüssige, mit fester Krystallsoda versetzte Sodalösung eintröpfeln, wobei es gelöst wurde, während eine Ätherschicht sich abschied und abgehoben wurde. Die wässrige Lösung wurde zweimal mit nicht zu wenig Äther ausgezogen und Dampf ein-

[1] Ber. 41, 1092 (1908); Ann. 410, 222 (1915).

geleitet. Zunächst destillierte etwas Äther, dann eine Mischung von Äther und Kamphen ölig über. Letztere gab noch entfernen des Äthers die Fraktion 1. Balb trat aber im Kühlrohr ein zum grössten Teil fester Körper auf (Fraktion 2). Nachdem dieser ganz fest worden war, wurde die Vorlage gewechselt und destilliert, solange noch das Übergehende erstarrte (Fraktion 3).

Da Kamphenhydrat in Wasser unlöslich ist, so bedeutet die zunächst auftretende Auflösbarkeit des Produktes in kalter Sodalösung, dass eine Säure darin vorhanden ist. Das nachherige Auftreten von Kamphenhydrat beim Erhitzen bei der Dampfdestillation kann nur einer Verseifung von einer in der Lösung befindlichen leicht hydrolysierbaren Verbindung mit Schwefelsäure entstammen, die wieder nicht anders als das in folgender Weise formulierte Natriumsalz des sauren Sulfats des Kamphenhydrates sein kann:



Die erhaltenen festen Anteile wurden abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Sie besitzen den charakteristischen, zugleich schimmel- und fischartigen Geruch des Kamphenhydrats.

Die Resultate der ersten Versuche, welche mit Ausnahme der von 4.[1], mit 20 g Schwefelsäure, 13,3 g absol. Äther und 23,3 g Kamphen ausgeführt wurden und die sich nur durch die Zeit des Stehens bei gewöhnlicher Temperatur nach erfolgter vollständiger Mischung unterschieden, ergaben die in Tab. III stehenden Gewichtsmengen der drei Fraktionen der Reaktionsprodukte.

Auch bei früheren Darstellungen von Kamphenhydrat[2] habe ich gefunden, dass der Schmelzpunkt dieses Alkohols sehr variierend ausfällt, da er fast immer kleinere Mengen von Kamphen bezw. nicht unbedeutende Quantitäten von Isoborneol enthält. Von beiden ist er nur schwierig zu reinigen. Dazu kommt noch,

[1] Beim Versuch 4. wurde von 50 g Kamphen ausgegangen.
[2] Vergl. Ann. 410, 222 (1915).

Tabelle III.

Versuch	Zeit des Stehens	Fraktion 1.	Fraktion 2.	Fraktion 3.	Schmelzpunkt der rohen Produkte	
					Fraktion 2.	Fraktion 3.
1.	½ Stunde	2,00 g=13,8%	6,0 g=41,4%	6,5 g=44,8%	88— 93°	125—126°
2.	1 »	1,95 g=13,6 »	7,3 g=50,9 »	5,1 g=32,7 »	87— 92°	134—135°
3.	¼ »	3,75 g=28,3 »	8,2 g=61,9 »	1,3 g= 9,1 »	97— 99°	97— 99°
4.	¼ »	7,70 g=28,0 »	17,4 g=63,3 »	2,4 g= 7,9 »	105—110°	110—115°
5.	2 Stunden	6,24 g=41,2 »	6,6 g=43,6 »	2,3 g=15,3 »	77— 82°	97—102°

dass bei seiner Darstellung vom Kamphen aus die Bildung zweier Stereomeren, von dem der andere, wie ich gezeigt habe, das Methylcamphenilol darstellt, zu erwarten ist. Aus diesen Gründen gelingt es selten, den Alkohol mit höherem Schmelzp. als 136—140° zu gewinnen. Kamphenhydrat lässt sich nicht umkrystallisieren, da es in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser äusserst löslich ist. Eine Reinigung gelingt nur durch Sublimieren, wobei man die Sublimate in drei Portionen auffängt, von denen die letzte den obigen Schmelzpunkt zeigt.

Im Polarisationsapparat zeigte sich das erhaltene Kamphenhydrat inaktiv. Bei der Untersuchung des Rückstandes, der bei der Sodabehandlung des direkten Reaktionsproduktes ungelöst und nach dem Abdestillieren des zum Ausziehen der Sodalösung angewandten Äthers zurückblieb, zeigte derselbe sich aus Kamphen bestehend.

Da sich Kamphen wegen seiner Beständigkeit gegen Umlagerungen sehr zum genauen Studium der Reaktion mit Diäthyloxoniumsulfat geeignet zeigte, wurden ausser den in der Tabelle 3 erwähnten Versuchen noch einige weitere ausgeführt. Bei diesen wechselten die Menge des dem Äther zugesetzten Schwefelsäuremonohydrats sowie die Zeit des Stehens. Die Resultate der in diesem Falle durch direkte Destillation ohne Dampf vorgenommenen Destillation sind in Tab. IV verzeichnet.

Wie hieraus ersichtlich, erhält man in Überstimmung mit den Voraussetzungen bei dieser Arbeitsweise die besten Ausbeuten an Kamphenhydrat unter Anwendung gleicher Mole Schwefelsäure und Äther. Bei niedrigerer Temperatur als bei

Tabelle IV.

Versuch	Angewandt		Zeit der Stehens	Temperatur	Menge des		Die Fraktionen in g			Die Fraktionen in %	
	Kamphen	Schwefelsäure			Ätherextraktes	Produktes	Vor 156°	156—190°	über 190°	156—190°	über 190°
6.	150 g	1 Mol	1 h	unter 20°	15,5 g	90,0 g	9,5 g	29,1 g	42,3 g	32,4 %	47,0
7.	»	2 Mole	1 »	» 20°	69,3 »	63,5 »	17,8 »	7,7 »	26,5 »	12,1 »	41,7
8.	23 g	1 Mol	1 »	» 8°	3,2 »	11,0 »	1,2 »	5,3 »	3,6 »	48,2 »	32,7
9.	»	2 Mole	1 »	» 8°	1,9 »	8,5 »	0,15 »	3,75 »	3,4 »	44,5 »	40,0
10.	»	1 Mol	8 »	— 15°	3,7 »	13,2 »	3,8 »	3,4 »	4,3 »	25,7 »	32,6
11.	»	2 Mole	8 »	— 15°	5,4 »	9,0 »	0,25 »	5,15 »	2,6 »	56,9 »	28,0
12.	»	3 »	8 »	— 15°	10,0 »	7,0 »	3,7 »	2,7 »	0	38,6 »	0

Zimmerwärme ist die gebildete Menge des Alkohols beim Stehen ebenfalls kleiner.

Von den Nebenprodukten wurden noch der Ätherrückstand, der bei der Dampfdestillation zuerst überging, sowie ein oberhalb 208° beim Fraktionieren des Kamphenhydrats bleibender Rückstand untersucht. Jener zeigte sich aus Kamphen bestehend. Dieser stellte ein gelbliches Öl dar, das bei etwa 315° siedete, und war es folglich höchst wahrscheinlich ein durch Kondensation entstandenes Diterpen.

II. *Weitere Versuche über Kamphen mit wasserhaltigem Oxoniumreagenz.*

Wie beim Trimethyläthylen wurde auch in diesem Falle die Einwirkung des Reagenzes, nachdem man ihm kleinere Mengen von Wasser vor dem Zusatz des Kohlenwasserstoffs hinzugefügt hatte, untersucht.

Versuch 13. Zu 21,6 g *englischer* Schwefelsäure, deren Wassergehalt vorher durch Titrieren bestimmt worden war, und deren Menge an H_2SO_4 mit jener in den früher ausgeführten Versuchen angewandten von Monohydrat übereinstimmte, wurden die theoretische Menge (1 Mol) von 16,32 absoluten Äthers unter Eis-Kochsalz-Kühlung und Umschütteln eingetröpfelt. Die in der angewandten englischen Schwefelsäure vorhandene Was-

sermenge war etwas grösser als 1 Mol. Nachher wurden 10 g Kamphen in drei Portionen zugegebenen. Nach jedem Zusatz erhöhte sich die Temperatur etwas, doch liess man sie nicht höher als 20° steigen und kühlte vor dem neuen Zusatze ab. Nach dem letzten wurde $^1/_2$ Stunde bei Zimmerwärme (etwa 20°) stehen gelassen und dann das Produkt wie oben aufgearbeitet.

Versuch 14. wurde wie der vorerwähnte ausgeführt, mit der Ausnahme, dass hier nur diejenige Menge (18,31 g) der englischen Schwefelsäure angewandt wurde, die genau ein Mol des für die Hydratbildung nötigen Wassers auf 10 g Kampfen entsprach. Die Verarbeitung war sonst wieder dieselbe wie die frühere.

Versuch 15. Nachdem wie im Versuch 13 eine Menge von 16,32 g Äther zur 21,6 g englischer Schwefelsäure zugegeben worden war, wurde ausserdem soviel Äther (etwa 3,59) hinzugesetzt, dass man das Kamphen völlig auflösen konnte, und nachher gab man noch diejenige Menge Wasser (1,18 g) hinzu, die einem Mol entspricht. Zusammen enthielt also die Diäthyloxoniumsulfatlösung etwas mehr als zwei Mole des für die Hydratbildung nötigen Wassers, also ein berächtlicher Überschuss. Sonst wurde der Versuch wie die beiden obigen ausgeführt.

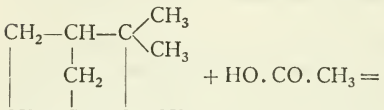
Die Resultate der drei Versuche werden unten angegeben (Fraktion 1, 2 und 3 bezeichnen dasselbe wie in der Tabelle III):

Versuch	Fraktion 1	Fraktion 2	Fraktion 3
13.	1,860 g=25,3 %	2,2000 g=30,0 %	3,300 g=44,9 %
14.	1,9976 »=25,5 »	2,3576 »=30,0 »	3,4876 »=44,5 »
15.	1,785 »=23,8 »	2,1970 »=29,2 »	3,5320 »=47,0 »

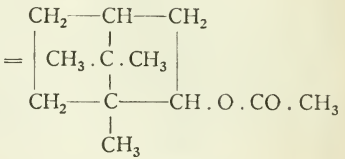
Im allgemeinen sind die Resultate in bezug auf die Wirkung verschiedener Wassermengen nicht völlig durchsichtig. Jedoch liefert auch hier, wie in der Trimethyläthylenreihe, ein Zusatz von Wasser zu dem Diäthyloxoniumsulfat, bevor das Kamphen eingeführt wird, eine Erhöhung der Alkoholbildung, also der Kamphenhydratmenge.

III. *Versuche zur Isobornylester-Bildung mit dem Reagenz.*

Bekanntlich erfährt Kamphen, in Ameisensäure oder Essigsäure aufgelöst, auf Zusatz von konz. Schwefelsäure den Übergang in Isobornylformiat bezw. Isobornylacetat, und zwar werden die Ester in guter Ausbeute gebildet. Diese Umwandlung, welche der BERTRAM-WALBAUM'schen Reaktion[1] entspricht, vollzieht sich unter Umstellung des Kamphenkernes in den Kampferkern, im Sinne folgender Formeln für die Bildung des Bornylacetats:



Kamphen.



Isobornylacetat.

Es war nun von erheblichem Interesse zu erfahren, wie sich der Reaktionsgang stellen würde im Gegenwart des Oxoniumsulfates, worauf die folgenden Versuche gerichtet waren.

Versuch 16. 32,6 g absoluter Äther wurden zu 43,0 g Schwefelsäuremonohydrat unter guter Kühlung mit Eis und Kochsalz getröpfelt, 20 g Kamphen in 3 Portionen zugegeben; sonst wurde dieselbe Arbeitsweise befolgt wie früher. Nachdem der Kohlenwasserstoff sich gelöst hatte, liess man 47 g technische Ameisensäure von 95 % allmählich zufliessen. Die Mischung blieb über Nacht stehen und wurde dann auf Eis gegossen. Die abgeschiedene ölige Schicht wurde in Äther aufgenommen, mit Sodalösung und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abtreiben des Äthers wurde

[1] Journ. pr. Chem. [2] 49, 1 (1894).

der Rückstand bei 12 mm in Vakuum destilliert. Dabei destillierten:

bis 96° 3,1 g 15,5 %
96—98° 14,9 g 74,5 »
Rückstand 1,4 »

Die Hauptfraktion war reines Isobornylformiat. Die Reaktion war also in ähnlicher Weise verlaufen wie nach BERTRAM und WALBAUM.

Versuch 17 wurde wie der vorangehende ausgeführt, nur war die Ameisensäure mit 116 g Eisessig ersetzt. Die Menge des letzteren wurde, wie die der Ameisensäure, in der Weise bemessen, dass die zugesetzte Quantität 1 Mol Wasser auf die angewandte Kamphenmenge 20 g enthielt. Nach Isolierung und Reinigung des Produktes wurde destilliert. Bei 20 mm Druck gingen folgende Mengen über:

bis 111° 2,72 g 13,6 %
111—113° 14,70 g 75,5 »
Rückstand 1,86 g 9,3 »

Auch hier war das zu erwartende Produkt, das Isobornylacetat, gebildet. Jedoch ist die Ausbeute weder hier noch bezüglich des im Versuch 15 erhaltenen Isobornylformiats besser als beim Arbeiten nach BERTRAM und WALBAUM.

c) Versuche mit Santen, C_9H_{14}.

Wegen der Ähnlichkeit des Kamphens mit diesem niederen Homologen wird das diesbezügliche Resultat hier eingeschaltet.

Die Arbeitsweise war mit den Versuchen 1—12 beim Kamphen analog: 17,9 g Schwefelsäuremonohydrat (ein kleiner Überschuss über die molare Menge) wurden in 11,9 g absol. Äther unter effektivem Abkühlen getropft, und zu dem Einwirkungsprodukt 23,3 g Santen unter kräftigem Umschütteln ganz allmählich gegeben. Die Lösung färbte sich allmählich rot, eine Erscheinung, die das Santen bei Zusatz einer Säure überhaupt zeigt. Nachher wurden $^3/_4$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wobei keine merkbare Erhöhung mit dem Thermometer beoabachtet werden konnte. Beim Ein-

tropfen der Flüssigkeit in überschüssige Sodalösung entstand keine völlige Lösung, sondern eine gewisse Menge weisser, verharzter Anteile, die beim Ausschütteln mit Äther aufgelöst wurden, schied sich auf die Lösung ab.

Beim Einleiten von Dampf in die klare Sodalösung destillierte mit dem Wasser ein Öl über, das allmählich in dem Kühler krystallinisch erstarrte. Das Produkt wurde mit Äther isoliert und verteilte sich bei der Destillation auf folgende Fraktionen:

139—150° 5,3 g
150—170° 1,7 g
170—190° 1,4 g
über 190° 2,1 g

Bei einem zweiten Versuch mit denselben Mengen, aber unter 1-stündigem Stehen bereitet, ergab die Destillation

bei 139—150° 4,1 g
» 150—170° 1,7 g
» 170—190° 3,9 g
» über 190° 2,3 g

Die obigen Zahlen zeigen, dass viel Santen in der ersten Fraktion vorhanden war. Die uns interessierenden Fraktion 170—190° der beiden Versuche wurden zusammengegossen, und da bei der Destillation etwas Wasser gebildet worden war, so wurde das Produkt mit Natriumsulfat getrocknet und in den Vakuumexsickator gestellt, wo es krystallinisch erstarrte. Auf Ton gepresst, schmolz das Produkt bei 72—73°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 87—88°. Es wurde noch zweimal aus demselben Solvens umkrystallisiert und erhielt dabei den Schmelzpunkt 94°. Die Analyse ergab C 76,99 % H 11,42 %, während sich C 77,14 % und H 11,43 % berechnet.

Offenbar war in dem Produkt ein Gemisch der von mir früher dargestellten beiden Santenole vorhanden, deren eigentümlicher Geruch es auch zeigte. Das eine (*α-Santenol*) wurde von mir aus Santen nach BERTRAM und WALBAUM,[1] das zweite

[1] Ber. 40, 4922 (1907); Öfversigt Finska Vet.-Soc. 1910—1911, Afd. A, N:r 8, 8, 12. Das α-Santenol wurde auch von SEMMLER und BASTELT (Ber.

(β-*Santenol* oder *Santenhydrat*) über das Hydrochlorid mittels Kalkmilch gewonnen. Der Schmelzpunkt des α Santenols liegt bei 97—98°, der des β-Santenols bei 100—101°. Eine Mischprobe des jetzt erhaltenen Präparates und α-Santenols der früheren Darstellung schmolz bei 90—93°, die mit β-Santenol bei 97—99°. Danach würde hauptsächlich β-Santenol in jenes vorhanden sein. Zur Feststellung, dass Santenol vorliegt, habe ich 7,5 g das Produktes mit 10 ccm einer 10-proz. Oxalsäurelösung gekocht. Der nachher mit Dampf überdestillierte Kohlenwasserstoff sott grösstenteils bei 138—141°, und zeigte demnach den Siedepunkt des Santens (139—140°). Zum Nachweis, dass in demselben Santen vorhanden ist, wurde das Nitrosit des Körpers dargestellt. Dabei wurden schön grünblaue Nadeln vom Schmelzp. 124—125° (unter Zersetzung) erhalten, während das Santennitrosit nach seinem Entdecker[1] bei derselben Temperatur unter stürmischer Gasentwickelung schmilzt.

d) Versuche mit Dipenten.

Die Ausführung war dieselbe wie beim Kamphen. Gleich nach dem Zutröpfeln des ersten Drittels des Terpens nahm die Ätheroxoniumlösung eine braune Farbe an, und nach dem Herausbringen aus der Kältemischung stieg die Temperatur bis auf 33°, wobei das Gefäss von neuem abgekühlt wurde, bevor die weitere Zugabe erfolgte und schliesslich beendigt wurde. Nachher wurde keine besondere Selbsterwärmung beobachtet. Nach einigem Stehen waren in der Flüssigkeit zwei Schichten vorhanden, eine obere helle und klare, und eine untere dunkle und, wie es schien, verharzte.

Beim Eingiessen in die überschüssige Sodalösung schied sich eine gelbe Ätherschicht auf der Flüssigkeit ab. Bei der Dampfdestillation der separierten und ausgeätherten wässrigen Flüssigkeit gingen nur unbedeutende Mengen eines Öls über, das zum grössten Teil über 310° sott.

Als der Versuch in der Weise variiert wurde, dass das unter guter Kühlung aus den drei Komponenten bereitete Produkt sogleich mit der Sodalösung behandelt wurde, verhielt es sich

40, 4467 (1907) sowie **41**, 130 (1908)) dargestellt, als π-Norborneol bezeichnet und als bei 68—70° schmelzend erhalten. Sie haben es als ein Gemenge von Isomeren angesprochen.

[1] F. Müller, Arch. d. Pharm. **238**, 386 (1900).

wie beim ersten Versuch, nur dass das bei der Dampfdestillation übergehende, mit Äther isolierte Öl z. T. bei 170—175°, also wie das Ausgangsmaterial siedete. Ein kleiner Teil ging bei 175—295° und das meiste bei 310—315°, wie ein Diterpen, über.

Andere Variationen der Arbeitsweise brachten fast keine Änderung. Die auf die Sodalösung abgeschiedenen und beim Auschütteln resultierenden Ätherlösungen enthielten ziemlich viel unverändertes Dipenten, worin wohl seine auch sonst durch Säure entstehenden anderen verwandten Terpene, deren Gemische bei 175—181° sieden, vorhanden waren.

Das Auftreten der erwähnten Produkte braucht nicht, soweit sich das Dipenten verändert hatte, auf einer Verharzung allein beruhen. Tatsächlich könnte sich die Reaktion in der erwarteten Weise abspielen, obwohl das zu erwartende Produkt, hier Terpineol, als unbeständig, sich unter dem Enfluss der Säure weiter zersetzte. Um die Berechtigung dieser Ansicht womöglich festzustellen, wurden

e) Versuche mit Terpineol

ausgeführt. Wie früher wurde das Reagenz aus 13,83 g Äther und 18,3 Schwefelsäure-Monohydrat bereitet. Nachher wurden 10 g Terpineol, unter fleissigem Schütteln in der Eis-Kochsalzmischung, zugetröpfelt. Das Produkt wurde tropfenweise in gesättigte überschlüssige Sodalösung eingeführt. Das mit Äther ausgezogene Produkt wurde nach dem Waschen und Trocknen destilliert. Es gingen über:

bei 175—185° 3,3 g
» 306—311° 1,08 g

Der Rückstand im Kolben bestand aus Polymerisationsprodukten.

Hieraus ergibt sich, dass bei dem Dipentenversuch etwa gebildetes Terpineol bei der Vorarbeitung zersetzt wird.

f) Versuche mit Pinen.

Versuch 1. In einer kräftigen Kältemischung wurden 160 g absol. Äther zu 52 g Schwefelsäuremonohydrat vorsichtig ge-

tropft, und nachher in derselben Weise 73 g Pinen. Wegen der zu erwartenden, unter der Aufspaltung des Vierringes im Pinen eintretenden starken Wärmeentwickelung war die Äthermenge, wie ersichtlich, bedeutend vermehrt. Die erhaltene Mischung verblieb während der Reaktion farblos. Beim Stehen bei Zimmerwärme stieg die Temperatur nach einiger Zeit auf 25°, weshalb die Flüssigkeit auf 10° abgekühlt wurde. Nachher stieg sie wieder auf 20°. Nun wurde sie mit der Sodalösung vorsichtig gemischt, wobei sie sich nur unbedeutend auflöste. Die abgehobene ätherische Schicht wurde nach dem Waschen und Trocknen von Äther befreit, und der Rückstand destilliert. Es gingen über:

vor 165° 9,6 g
bei 165—171° 4,7 g
» 171—178° 27,8 g
» 178—190° 11,9 g

Nach dem kleinen Rückstand im Kolben zu schliessen, war Terpineol nicht enstanden. Falls es gebildet worden war, hatte es wieder Wasser abgegeben und war in Terpene verwandelt, die dem Siedepunkte nach aus Dipenten, schon seinem Geruche nach erkenntlich, bezw. aus seinen auch sonst aus Pinen mit Säuren entstehenden Begleitern bestehen.

Versuch 2. 21,4 g Monohydrat und 65,8 g Äther wurden unter den gewöhnlichen Kautelen gemischt und nachher 3,5 g Wasser, d. h. die zur Terpineolbildung nötige Menge, zugesetzt. Schliesslich wurden 30 g Pinen zugegeben. Es löste sich, und die Lösung wurde bei Zimmerwärme stehen gelassen. Als die Temperatur allmählich auf 25° stieg, wurde auf 10° abgekühlt, und so wurde nochmals verfahren. Die rot gefärbte Lösung wurde zu Sodalösung gegeben, und das mit Äther extrahierte Produkt nach dem Waschen mit Dampf destilliert. Das Öl wurde aus dem Destillat mit Äther extrahiert, und der daraus erhaltene Rückstand fraktioniert:

164—175° 4,75 g; 15,83 %
175—176° 10,05 g; 33,50 »
176—184° 7,7 g; 25,70 »
Rückstand 3,9 g; 13,00 »

Das in dem Destillierkolben bei der Dampfdestillation rückständige Harz betrug 2,5 = 8,3 %. Terpineol konnte nicht aufgefunden werden.

Versuch 3 wurde unter Zugabe von 68 g 95-proz. Ameisensäure zu der vorher in der gewöhnlichen Weise bereiteten Mischung von 21,4 Schwefelsäuremonohydrat, 65,8 Äther und 30 g Pinen angestellt. Nach Verdünnen mit Eiswasser wurde mit Äther behandelt, die Ätherlösung mit Soda und Wasser gewaschen sowie getrocknet. Der Ätherrückstand destillierte bei 20 mm Druck in folgender Weise:

vor 103°	2,43 g;	8,1	%
bei 103—105°	3,91 g;	13,0	»
» 134—136°	3,60 g;	12,0	»
» 186—188°	7,20 g;	24,0	»
» 188—282°	11,00 g;	36,7	»
Rückstand	1,27 g;	4,26	»

Die Fraktionen 103—105° und 134—136° wurden im Vakuum umdestilliert. Die erste ging aber hierbei schon vor 80° über, die letztere vor 105°, ohne einen bestimmten Siedepunkt zu zeigen. Als die betreffenden Anteile bei gewöhnlichem Druck fraktioniert wurden, stieg die Vakuumfraktion 103—105° ganz allmählich auf 220°, die zweite Fraktion 134—136° ebenso auf 256°. Ob Terpineolester vorhanden war, konnte nicht ermittelt werden, wenigstens konnte derselbe nicht in grösserer Menge gebildet worden sein.

g) Versuche mit Nopinen.

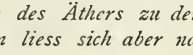
Hierbei wurde wieder wie bei Kamphen gearbeitet. Als das Terpen in die gekühlte Reaktionsmischung von Äther und Schwefelsäuremonohydrat eingetröpfelt wurde, färbte sich die Lösung sofort dunkel. Bei der Zugabe zur Sodalösung entstand eine milchige Trübung, und eine Ätherschicht erschien obenauf, welche die Hauptmenge des Reaktionsproduktes enthielt, denn nach der Entfernung dieser Schicht entstand aus der Sodalösung beim Einleiten von Dampf nur wenig Öl, das abgehoben zwischen 174—230° siedete. Auch bei der Dampf-

destillation des aus der Ätherlösung restierenden Rückstandes ging nur wenig Öl über. Die mit Äther isolierte Flüssigkeit destillierte teilweise bei 165—175°, welcher Anteil also noch etwas Nopinen sowie Dipenten usw. enthielt. Darauf stieg die Temperatur schliesslich auf 316°.

Es wiederholten sich also die beim Pinen auftretenden Erscheinungen. Auch hier konnte Terpineol als Zwischenprodukt entstanden gewesen sein, obwohl nur die daraus unter Wasserabspaltung gewöhnlich resultierenden Terpene zum Vorschein kamen. Sonst polymerisierte sich Nopinen zum Diterpen und verharzte zum grössten Teil.

5. Versuche zur Darstellung eines Diäthyloxoniumnitrats.

Zuletzt seien einige Versuche erwähnt, die, unter Anwendung von Äther als Katalysator, die Anwendung von *Salpetersäure* in ähnlicher Weise wie oben die Schwefelsäure zu additiven Reaktionen bezweckten. Es wurde hierbei mit Kamphen gearbeitet. Trotz möglichst effektiver Kühlung trat die oxydierende Einwirkung der Salpetersäure beim Mischen der drei Komponenten in erster Linie unter Bildung roter Dämpfe hervor. *Die Zumischung des Äthers zu der farblosen, sehr konzentrierten Säure allein liess sich aber nach einiger Übung bei Anwendung kleiner Mengen bewirken.* Das Einwirkungsprodukt zeigte sich wenigstens für kürzere Zeit beständig. *Ich bezweifle nicht, dass in dem Produkt Diäthyloxoniumnitrat,*



vorhanden war.

Obwohl also diese Versuche wegen der spezifischen Eigenschaften der Salpetersäure nicht durchgeführt werden konnten, lassen sich ohne Zweifel noch andere unter Addition sich vollziehende Umwandlungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe bezw. ihrer Derivate unter Vermittelung von gewöhnlichem Äther als Katalysator ausführen. Besonders kann ich *die Vorteile dieser Arbeitsweise bei der Addition von Chlorwasserstoff* und wahr-

scheinlich auch von anderen Halogenwasserstoffsäuren *nicht genug hervorheben.*

Von Interesse dürfte noch das *Studium anderer Äther,* sowohl aliphatischer wie alizyklischer und aromatischer Äther, darbieten, bezüglich ihrer Additionsfähigkeit für Schwefelsäure, zur Feststellung, ob in anderen Fällen event. krystallisierte und beständigere Oxoniumverbindungen mit dieser Säure als beim gewöhnlichen Äther existieren. Die obigen Erfahrungen wurden z. T. auch mitgeteilt, um derartige Versuche anzuregen.

Tryckt den 4 februari 1919.

Uppsala 1919. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 5. N:O 9.

Om Johan Gadolins elektrokemiska teori, dess första ursprung och utveckling.

Av

H. G. SÖDERBAUM.

Med 1 figur i texten.

De årtionden, som följde närmast efter VOLTA's upptäckt av stapeln, äro särdeles fruktbara på elektrokemiska teorier eller med andra ord på spekulationer över orsakssammanhanget mellan de elektriska och de kemiska företeelserna. Den av dessa teorier, som mest påverkade det allmänvetenskapliga föreställningssättet, var utan tvivel BERZELII,[1] icke emedan den egentligen var alla de övriga överlägsen utan fastmera därför, att den redan från början inarbetades som en integrerande del av denne forskares under en lång tid allmänt antagna kemiska system. Mer eller mindre kända äro även HUMPHRY DAVY's,[2] GROTTHUSS',[3] SCHWEIGGER's[4] och ÖRSTED's[5] elektrokemiska teorier.

Däremot har JOHAN GADOLIN's inlägg på samma område ända till för några få år sedan varit så godt som fullständigt obeaktat. Till och med ett så utförligt specialverk som OSTWALD's monografi över elektrokemiens historia[6] vet intet att

[1] Framställd i utkast i Lärbok i kemien II, 1812, utförligare i III delen av samma verk, Sthlm 1818.

[2] Philosophical Transactions 1807, s. 1—56.

[3] Annales de Chimie 58, 1806, s. 54—74.

[4] GEHLEN, Journal f. d. Chemie etc. VII, 1808, s. 155—162, 537—578; IX, 1810, s. 316—331, 701—706. SCHWEIGGER, Journ. für Chemie und Physik, V, 1812, s. 49—74, XXXIX, 1823, s. 231—250.

[5] Ansicht d. chemischen Naturgesetze, durch die neueren Entdeckungen gewonnen. Berlin 1812.

[6] Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre. Leipzig 1896.

berätta därom och nämner ej ens GADOLIN's namn. Orsaken till detta förbiseende torde få sökas dels i den vetenskapliga avskildhet, vari GADOLIN framlevde en god del av sina dagar, dels och kanske förnämligast däri, att han aldrig publicerade sina hithörande ideer på något av de stora levande kulturspråken utan endast på latin, vars ställning som den lärda världens språk par préférence redan vid denna tid hörde till det förflutna.

Första och, såvidt förf. kunnat finna, enda gången GADOLIN's elektrokemiska teori omnämnes i den nyare kemiskt-historiska litteraturen, är i R. TIGERSTEDT's skrift »Johan Gadolin, ett bidrag till de induktiva vetenskapernas historia i Finland»,[1] där denna teori är föremål för en på källstudier grundad framställning, vilken sedermera även på tyska återgivits i HJELT's och TIGERSTEDT's förträffliga monografi »Johan Gadolin 1760—1852 in memoriam».[2] Däremot finnes den icke vidrörd i den del av GADOLIN's brevväxling, som där återgivits, lika litet som man bland de valda skrifter av GADOLIN, som upptaga större delen av nämnda monografi, återfinner den avhandling, vari ifrågavarande teori framlägges.

Denna avhandling bär titeln »*Disquisitio de limitatis in compositione salium proportionibus*» och är intagen i Vetenskapsakademiens i Petersburg handlingar.[3] Den är dagtecknad den 17 oktober 1814 och angives vara inlämnad till akademien den 13 november 1816. Att emellertid GADOLIN långt förut flitigt umgåtts med hithörande ideer, framgår av de brev från honom till BERZELIUS, som blivit bevarade till vår tid[4] och som hittills icke blivit offentliggjorda.

Dessa brev äro 8* till antalet och falla inom tidrymden 1804—1822. Det första uppslaget till brevväxlingen gav BERZELII och HISINGER's upptäckt av cerium,[5] vilken var så mycket mera ägnad att väcka GADOLIN's intresse, som han själv ju var en föregångsman på samma område, i det att han ett tiotal år förut vid analys av mineralet gadolinit[6] upptäckt den

[1] Bidrag till kännedom af Finlands natur och folk, 26, 1877, s. 195—205.

[2] Utgiven på uppdrag av Finska vetenskapssocieteten. Helsingfors 1910 287 s. 4:o.

[3] Mémoires de l'Académie impériale des sciences de S:t Pétersbourg. Tome VI, 1818, s. 596—659. Jfr även GADOLIN's »Historia doctrinæ de affinitatibus chemicis.» (1818—1819).

[4] Svenska Vetenskapsakademiens bibliotek.

[5] GEHLEN's Neues allgem. Journ. der Chemie II, 1804, s. 397—418.

[6] Första gången anträffat år 1788 av C. A. ARRHENIUS i ett fältspatbrott vid Ytterby ej långt från Vaxholm.

sedermera s. k. ytterjorden, den först kända representanten för de sällsynta jordarternas svårutforskade grupp.

Redan det 2:a brevet i ordningen, daterat den 3 oktober 1805, avhandlar företrädesvis elektrokemiska spörsmål, närmast i anledning av PACCHIANI's då nyss offentliggjorda »upptäckt», enligt vilken såväl saltsyran som dess förmodade oxid, den s. k. syrsatta saltsyran (= kloren) genererades vid elektrolys av vatten, därigenom att detta senare förlorade mer eller mindre syre, varför saltsyran icke vore något annat än en lägre syrsättningsgrad av väte.[1]

PACCHIANI's iakttagelser, vilkas förklaringsgrund naturligtvis ligger däri, att det av honom vid försöken använda vattnet varit förorenat av små mängder klorider, väckte på sin tid ett oerhört uppseende, och forskarna i olika länder delade sig i två skarpt skilda läger för och emot. Till det senare hörde i Frankrike RIFFAULT,[2] i Italien VOLTA själv,[3] i Tyskland GRUNER[4] och PFAFF,[5] i England WILKINSON[6] m. fl., vilka samtliga påvisade, att vid galvanisk sönderdelning av fullkomligt rent, d. v. s. kloridfritt vatten all saltsyrebildning uteblev.

GADOLIN åter hörde till dem, som a priori icke voro obenägna att sätta tro till PACCHIANI's uppgifter, vilka han likväl föredrog att tolka på sitt eget sätt. Han utgick härvid från J. W. RITTER's år 1800 framställda hypotes om vattnets elementära natur[7] och uppfattade i överensstämmelse härmed kloren som en särskild modifikation av det elementära vattnet, som genom kombination med ett visst kvantum elektricitet erhållit sina karakteristiska egenskaper. För denna uppfattning trodde han sig finna ett ytterligare stöd i vissa av honom själv tidigare anställda elektrokemiska försök.

GADOLIN, som erhållit kännedom om PACCHIANI's försök genom en av sina franska korrespondenter, en herr RICY, meddelade i sin ordning dennes redogörelse in extenso åt BERZELIUS. Den slutliga sammanfattningen lyder sålunda:

»De ceci il résulte: 1:o Que l'acide muriatique est un oxyde

[1] Annales de Chimie 55, 1805, s. 15—21.

[2] Journal de Physique 61, an XIII, s. 281—285.

[3] Saggio di naturali osservazioni s. elettricità Voltiana, Milano 1806, s. 102—128, GEHLEN's Journ. f. d. Chemie und Physik 5, 1808, s. 68—81.

[4] GILBERT's Annalen der Physik 24, 1806, s. 85—97.

[5] GEHLEN's Journ. f. d. Chemie und Physik 2, 1806, s. 335—340 och 703—705.

[6] NICHOLSON's Journal 14, 1806, s. 342—343.

[7] VOIGT's Magazin f. d. neuesten Zustand d. Naturk. 2, 1800, s. 356—400

d'hydrogène. 2:o Que l'acide muriatique oxygéné, et, à plus forte raison, l'acide muriatique contiennent de l'oxygène en moindre quantité que l'eau. 3:o Que l'hydrogène n'a pas un seul degré d'oxydation, comme on l'avait cru, mais plusieurs. Qu'à son maximum d'oxydation il donne de l'eau, dans son état moyen de l'acide muriatique oxygéné, et à un degré au-dessous de moyen de l'acide muriatique.»

»Ceci étant, on pourrait expliquer une infinité de phénomènes importants pour la physique et la chimie et entre autres la formation du sel muriatique dans les immenses réservoirs de notre globe.»

Härtill fogar GADOLIN följande reflexioner ur egen fatabur: . . . »Ämnet är af så mycken vigt, att det förtjenar all uppmärksamhet och närmare undersökning. Om Herr Assessorn ännu roar sig med galvaniska experimenter, hvaraf H. A. redan meddelat allmänheten några ganska intressanta rön, så beder jag, att H. A. äfven ville företaga detta ämne. Åf anförda recit tyckes, som Herr PACCHIANI haft vattnet i den ställning, att endast eldsluft deri utvecklats, eller att han så fördelat vattnet, att han kunde särskildt undersöka det vatten, hvarifrån eldsluften utgeck. Det hade varit artigt att få veta, hurudan förändring det vatten undergår, som blott afgifver brännbar luft. Jag är ganska mycket porterad för den tanka, att vatten är odecomponeradt och att frambringande af syrdåf eller vätdåf[1] genom galvanism eller electricitet beror af vattens förbindelse med de fina electriska ämnen (krafter eller immateriela substancer, huru man vill kalla dem), som utmärkas med tecknen + E och — E. Jag vore sålunda benägen att af PACCHIANI's försök draga en slutsats, som vore stridande emot hans; nemligen jag ville tro, att det vatten, som afskiljer blott eldsluft, just derigenom beviser, att det får en tillökning af syrets grundämne (nemligen det fina electriska), att det i form af eldsluft visar sig med den stora mängd det ej kan binda i droppbart tillstånd, och att det med den öfriga delen visar sig i form af oxygenerad koksaltsyra. — Då jag för några år sedan hade en galvanisk stapel i ordning, gjorde jag ock försök med ledande guldtrådar af 23 karats halt. Ibland annat leddes båda ändarna

[1] *Dåf* plur. *dåfver* är ett för GADOLIN's terminologi egendomligt uttryck likbetydande med gas. Ordet härledes av *dåfvan,* »som i vissa provinser nyttjas att beteckna ångor». Se GADOLIN, Inledning till Chemien. Abo 1798, s. 2.

uti rent vatten till en liten skål af bergfint silfver. Silfrets inre yta förlorade snart sin glans, blef mörkt och svart, en mängd svarta partiklar gjorde vattnet grumligt; och sedan vattnet uti skålen bortdunstat, fanns en ej obetydlig skorpa, som kunde afskrapas och samlas. Denna visade eldgnistor och likasom en lindrig detonation, då den fälldes på glödande kroppar. Men jag är ej säker, om icke under vattnets intorkning något kolämne ifrån luften kunnat dertill inmänga sig och vålla denna inflammabiliteten. Imellertid anser jag ej otroligt, att denna skorpa kunnat uppkomma af en producerad oxygenerad koksaltsyra, som angripit silfret och dermed producerat *luna cornea*.[1] Dess qvantitet var till vigten så liten, att den ej kunde nogare undersökas. Ej heller föll mig då in att misstänka koksaltsyrans närvaro. Men sedan äfven BERTHOLLET funnit koksaltsyra, där han ej förmodat,[2] så har jag kallat mig till minnes ett annat försök, som för några år sedan tycktes visa mig ett slags generation af samma syra.»

GADOLIN redogör härefter för ett försök att genom livlig förbränning av svavel och förbränningsgasernas absorption i vatten påvisa svavelsyra som produkt av svavlets förbränning »med en stor mängd oxigène». Försöket misslyckades så till vida, som endast svavelsyrlighet (»svaflig syra») men ingen svavelsyra kunde upptäckas. Däremot befanns lösningen ge tydlig klorreaktion med silversalter.

I ett senare brev till BERZELIUS (det 3:e i ordningen) av den 31 oktober 1805 redogör GADOLIN för ett ytterligare meddelande från den nämnde RICY, vari denne säger sig hava »funnit PACCHIANI's rön fullkomligen instämma med sanningen». Den av RICY begagnade »tillställningen», som skall hava varit »alldeles lik PACCHIANI's», beskrives här på följande sätt:

»Genom ett fint hål *a* i öfre ändan af glasröret *ab* leddes metalltråden *km*, hvarefter hålet med vax tillslöts. Derpå omvändes röret och infyldes ifrån andra öppningen *b* med distilleradt vatten. Denna öppning tillbands med dubbelt lärft *(un morceau de toile, fine, blanche, double et lavée préalablement avec de l'eau distillée)* och nedsänktes uti recipienten *cd*, som innehöll litet vatten. Detta vatten communicerades med negativa polen *n* af en galvanisk stapel medelst en tryckpappers rimsa

[1] En av CROLL i hans *Basilica chymica* (1608) införd benämning på smält klorsilver.

[2] GILBERT's Annalen der Physik, VI, 1800, s. 427—430.

(papier sans colle) st, som var blött af distilleradt vatten. Vidare communicerades metalltråden *mk* med stapelns positiva pol *p* medelst ledaren *mp*. För att undvika all misstanka om salters eller animaliska ämnens influence var stapeln sammansatt af 100 zink skifvor, 100 silfverskifvor med mellanlagda skifvor af olimmadt papper blötta i rent distilleradt vatten. Vattnet i glasröret *ab* vägde 1 lod *(un loth)*. Appareillen lämnades i activitet 1 timme, under hvilken tid en myckenhet luft, som utgått ifrån metalltrådens ända, hade samlats vid öfre delen af glasröret och utdrifvit motsvarande mängd vatten genom öppningen *b*. Denna luft fanns vara gas oxigène. Då röret upptogs och linnet afskilldes, märktes det i röret inneliggande

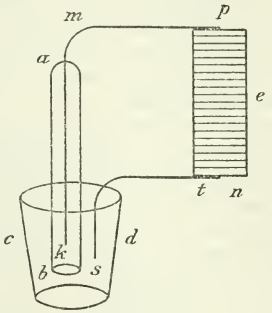


Fig. 1.

vatten hafva lukt af oxygenerad saltsyra, färga blå växtsafter till röda och precipitera muriate d'argent utur silfversolution.»

Att GADOLIN trots sin utpräglade benägenhet att ansluta sig till PACCHIANI's uppfattning likväl ej saknade en kritisk blick för svagheterna i det framlagda experimentella bevismaterialet, är tydligt av vad han skriver i fortsättningen av samma brev:

»Jag bör ej tvifla på sannfärdigheten af RICY's rön, men här tyckas 2 möjeligheter kunnat verka felaktig conclusion, nemligen antingen att koksaltsyrans basis blifvit danad genom beståndsdelarna af papperet, linnet eller vaxet; eller ock att vattnet, ehuru distilleradt, ej varit nog rent. RICY anför inga precautioner, som vid dess rening blifvit iakttagna.»

Han erkänner vidare, att alldeles samma invändning kan göras mot hans egna, i det föregående brevet relaterade försök,

vid vilka ej heller användts »någon särdeles soin om det distillerade vattnets rening». Så mycket angelägnare är han att få höra resultatet av de experiment i samma riktning, som BERZELIUS på hans begäran tyckes hava lovat anställa: »Jag längtar med mycken begärlighet att enl. Tit. gunstiga löfte få del af utgången å de försök Tit. i detta ämne anställer, hvilka med alla precautioner anställda och varierade ej kunna manquera att gifva stora och vigtiga upplysningar i vettenskapen.»

Då BERZELII brev till GADOLIN icke synas hava blivit bevarade, svävar man i okunnighet om, huruvida BERZELII här i utsikt ställda försök verkligen kommit till utförande och till vilka resultat de i sådant fall ledt.

Emellertid återkommer GADOLIN ännu en gång, i ett brev av den 8 maj 1806, till samma fråga rörande möjligheten av saltsyrans uppkomst ur vatten och framkastar härvid särskilt till diskussion, huruvida icke vattnets halt av kväve kunde förmodas bidraga därtill, i vilket fall BERTHOLLET's »présumtion om slägtskapen emellan koksalt- och salpetersyran»[1] skulle vinna ny bekräftelse. —

RITTER's åsikt om vattnets elementära natur hade redan 1802 på experimentell väg blivit vederlagd av P. L. SIMON.[2] Även BERZELIUS hade tagit avstånd från densamma, först i sin avhandling om galvanismen,[3] sedan och ännu mera bestämt i sin tillika med HISINGER utgivna avhandling om elektriska stapelns verkan på salter.[4] GADOLIN fortfor icke desto mindre att med stor ihärdighet fasthänga vid denna lära och att ytterligare utdraga dess konsekvenser. Den blev så att säga det centrala i hela hans elektrokemiska teori.

Den sistnämnda var i likhet med BERZELII elektrokemiska teori i alldeles övervägande grad en saltteori, naturligt nog på en tid, då flertalet kända kemiska föreningar utgjordes antingen av salterna själva eller av de såsom deras konstituerande beståndsdelar uppfattade syrorna och baserna i dessa termers dåvarande mening. Men den dominerande roll, som i BERZELII och före honom i LAVOISIER's system tillkom syret, den »me-

[1] BERTHOLLET hade, stödd på en mindre noggrann iakttagelse, angivit saltsyrans radikal bestå av väte, kväve och syre.

[2] GILBERT's Annalen der Physik, 8, 1801, s. 32; 10, 1802, s. 282—300.

[3] Stockholm 1802, s. 74.

[4] Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogi, I, Stockholm 1806, s. 37.

delpunkt omkring vilken hela kemien vänder sig»,[1] hade i GADOLIN's lärobyggnad övertagits av det elementära vattnet och de olika former, vari detta antogs kunna uppenbara sig allt efter beskaffenheten och styrkan av sin elektriska laddning. *Ett* slags elektricitet (den syrebildande eller surgörande) har alltså enligt GADOLIN förmågan att överföra vattnet eller noggrannare uttryckt »vattnets princip» till syrgas, under det att den motsatta elektriciten (den basbildande) med samma princip frambringar vätgas. Men för denna proteusartade substans, vilken allt efter sitt olika elektriska tillstånd kan uppträda än som flytande vatten, än som syre och än som väte, passar icke längre någon av dessa enkla benämningar, varför GADOLIN med hänsyn till dess bestämmande roll vid saltbildningen betecknar den såsom *halomeleogenium*.[2] Det genetiska sambandet mellan denna halomeleogeniumteori och RITTER's vattenteori framgår till full evidens af GADOLIN's egen framställning i »*Disquisitio*»:[3]

»Vi veta», säger han här, »att livsluften eller gas oxygenium tillika med gas hydrogenium framgår ur vatten, som påverkas av elektriciteten; men att den icke alltid bildas av samma vattenpartikel utan, såsom den berömde RITTER tydligen visat, ur olika, som äro skilda av ett märkbart avstånd; ej heller genom *en* elektricitets kraft utan genom två samtidigt verkande elektriciteters motsatta krafter. Härav kunna vi, om vi icke snärjas av en annan förutfattad mening, övertyga oss, att vattnet icke genom den kemiska analysen uppdelas i dessa gaser utan genom nya tillskott övergår till andra modifikationer *(aquam non per chemicam analysin in gasa illa resolvi, sed per novas accessiones diversimode modificatam fieri).* Ej heller skall man annorlunda ledigt kunna förklara den stundom iakttagna företeelsen, att icke båda gaserna på en gång utan blott endera genom elektriciteten frambringas ur vattnet. Således, då det ej heller av annat skäl är troligt, att vattnets vägbara ämne är sammansatt av olikartade beståndsdelar, är den tolkningen mest överensstämmande med sanningen, att både syrgasen och vätgasen bestå av vattnets enda vägbara grundämne, som omformas genom olika elektriciteter *(quod et gas oxygenium et gas hydrogenium ex unico ponderabili*

[1] BERZELIUS, Lärbok i kemien III, 1818, s. 99.

[2] Av ἅλς salt, μέλος lem och γεννάειν alstra, alltså i ordagrann översättning: »saltlemalstraren.»

[3] Sid. 619 o. f.

elemento aquæ per diversas electricitates transformato constituantur). Men om man medger, att vattnets substans är den vägbara delen av syrgasen, måste man även erkänna, att varje tillskott i vikt, som de brännbara kropparna få genom förbränningen, beror på denna enda beståndsdel av vattnet. Däremot är det knappt troligt, att de skiljaktiga egenskaper, som olika radikaler ofta — och samma radikal ej sällan — förvärva, när de överföras till syror eller saltbaser, uppstå endast och allenast genom tillskott av oförändrat syre. Ty alla äro ense om, att syror och saltbaser genom motsatta elektriciteter frigöras ur den förening, vari de sammanhöllos uti neutrala salter, och så åtskilda återställas till sin ursprungliga form. Det är härav tydligt, att deras olika natur, åtminstone när de frigjorts ur sina ömsesidiga föreningar, bör tillskrivas den för var och en egendomliga elektriciteten. Likaså är det klart, att den elektricitet passar för syrorna, vilken förvandlar vattnets princip till syrgas, och att tvärtom den elektricitet, vilken med densamma frambringar vätgas, strävar att förenas med baserna; om eljes elektriska försök hava ådagalagt, att en kropps sura delar av den elektriska kraften samlas dit, varest ur vattnet syrgas kan frambringas, men saltbaser komma till synes i apparatens motsatta del, nämligen där vätgas alstras av vattnet. Då alltså de brännbara kroppar, som genom förbränning förvärva syras natur, tillägna sig vattnets princip modifierad genom en annan elektricitet än de [brännbara kroppar], som antaga formen av en bas, blir det en på allt sätt föränderlig substans, som kommer de olika syrsättningarna åstad och i fria syror eller baser kanske ej ens samma substans som i dessa kroppar, när de äro förenade sinsemellan. Fördenskull synes ej heller benämningen syre passa för denna substans, så mycket mindre som därmed anges ett ämne med vissa bestämda kännetecken, nämligen livsluftens grundämne. I stället därför vilja vi således i det följande införa benämningen *halomeleogenium*, varmed vi anse, att man icke olämpligt betecknar de rester, som i syror och saltbaser finnas kvar efter livsluften och vattnet och i kraft av vilka dessa *salternas* synnerliga *ledamöter* eller konstituerande beståndsdelar uppkommit. *(Itaque loco ejus in sequentibus denominationem halomeleogenii substituere voluimus, qua substantias non improprie indicari censemus ex aere vitali et aqua in acidis et basibus salium residuas, quarum efficacia pro-*

genita sint præcipua hæcce membra, sive constitutivæ salium partes.)»

I övrigt sammanfattar GADOLIN huvudinnehållet av sin teori i följande punkter:

1) Vid starkare eller svagare urladdning av motsatta elektriciteter alstras ljus eller värme, liksom omvändt genom »upplösning» av ljus eller värme *(ex dissolutione ignis vel calorici)* de bägge elektriciteterna erhållas, om blott ämnen finnas närvarande, som förmå upptaga dem i sig.

2) Alla kroppar äro bärare av mer eller mindre fördolda elektriciteter, som stundom delvis uppenbara sig för våra blickar, när två kroppar närmas intill varandra, och som tyckas bortledas av därtill tjänliga ämnen. Dessa förluster av elektricitet motvägas dock därav, att de, sålänge kropparna icke undergå någon annan förändring, oavlåtligt ersättas av närbeläget värme eller närbelägna elektriciteter.

3) Kroppar, som undergå förändring genom ömsesidig förening med varandra, avge därvid en del av sina elektriciteter men kvarhålla desto starkare den återstående delen, vilken utgör grunden för deras inbördes föreningssträvan *(quibus, sc. electricitatibus, ad mutuam tetenderunt societatem).* Två kroppars frändskap betingas därför av de motsatta elektriciteter, som de härbergera i sitt inre och som ömsesidigt mätta varandra, då fullständig jämvikt uppstår.

4) Eftersom i oxiderade kroppar elektriciteterna äro förenade med vattnets princip, så synes därav följa, att i ett neutralt salt syrans och basens halomeleogenium bestämmes dels av elektriciteternas olika natur, dels av deras inbördes mängdförhållande. Genom försök är ådagalagt, att ur en given mängd vatten omkr. 7,5 d. omvandlas till syrgas av den ena elektriciteten, på samma gång den andra överför 1 d. till vätgas. Under antagande att elektriciteter av motsatt slag förekomma såväl i syran som i basen, har man således att på bägge ställena räkna med viktstillökning både från syret och vätet, och den till mättning erforderliga proportionen bestämmes därav, att i syran och basen tillsammans böra finnas 7,5 d. syre mot 1 d. väte. På grund av föreliggande analytiska data ansåg sig GADOLIN kunna sätta förhållandet mellan halomeleogenium i syran och basen = 2 : 1. Betecknas nu syrets vikt i syran med m och i basen med r samt vätets vikt i syran med n och i

basen med s, blir alltså $(m + n) : (r + s) = 2$ samt $m : n = 1{,}900 : 0{,}100$ och $r : s = 0{,}747 : 0{,}253$ o. s. v.

Till halomeleogeniumteoriens elektrokemiska ränning kom sedermera även ett stöchiometriskt inslag, likvisst utan att dessa båda från olika håll hämtade grundföreställningar någonsin hopsmälte med varandra till ett organiskt helt.

Medan GADOLIN som bäst var sysselsatt med utformandet av de spekulationer, för vilka ovan i korthet redogjorts, utkom BERZELII första avhandling rörande de bestämda proportionerna.[1] Det intresse, denna väckte hos GADOLIN, föranledde ett återupplivande av brevväxlingen mellan de bägge forskarna, vilken under åren 1807—1810 tyckes hava legat nere. Ett (5:e) brev, skrivet den 9 mars 1811, utvisar, att GADOLIN ägnat BERZELII avhandling ett ingående studium men att han icke i allo ansåg sig kunna biträda de generaliserande slutsatser BERZELIUS dragit ur de på experimentell väg fastställda viktsförhållandena. Det heter härom i brevet: ... »För det närvarande anhåller jag endast, att Herr Professoren täckes låta mig anföra några reflexioner om den allmänna lag af proportionerna emellan 2 ämnen. I början föreföll mig den satsen, att en gifven qvantitet af A, som kan förbindas med 1 B, äfven ingår förbindelser med $1\frac{1}{2}$ B, 2 B, 4 B; äfven som den af andra anförde regel, att A ingår förbindelser blott med 1 B, 2 B, 3 B, 4 B, innehålla en contradiction, om den skall gälla såsom allmän lag: ty då borde ock en gifven qvantitet B kunna förbindas med 1, $1\frac{1}{2}$, 2 eller 1, 2, 3, 4 A; hvilket ej inträffar, då man enligt de första data uträknar de qvantiteter af A, som ett och samma B finnes med sig fixera. Jag förestälde mig således saken mera generellt. Låt en gifven qvantitet A till stadiga förbindelser kunna fästa m B, n B, o B, p B, så finnes, att hvar gifven mängd B kan förbindas med $\frac{A}{m}, \frac{A}{n}, \frac{A}{o}, \frac{A}{p}$. Om nu förbindelselagen skall vara allmänt gällande, så bör förhållandet emellan m, n, o, p och emellan $\frac{1}{p}, \frac{1}{o}, \frac{1}{n}, \frac{1}{m}$ vara ett och detsamma. Detta inträffar, då m, n, o, p äro uti en geometrisk proportion. Således om $m = 1$, $o = 2$, så blir $n = \sqrt{2} = 1{,}414$; äfvenså om $n = 2$, $p = 4$, så blir $o = \sqrt{8} = 2{,}828$. I anledning häraf förekommer mig, att det

[1] Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogi, III, Stockholm 1810, s. 162—276.

uppgifna talet $1\frac{1}{2}$ torde böra corrigeras till $\sqrt{2}$ äfvensom talet 3 till $\sqrt{8}$; och confirmeras jag så mycket mer i denna tanka, som jag vid betraktande af Herr Professorns rön finner, att vid alla de försök, der H. P. slutat till proportion af $1:1\frac{1}{2}$, var utslaget alltid på den sidan skiljaktigt, att det senare talet utföll mindre än $1\frac{1}{2}$, och vid försöken på syrehalten af gul och röd blyoxid inträffade det nog nära med $\sqrt{2}$. Jag blef på ett mycket angenämt sätt surprenerad, då jag häraf tyckte mig få en stark confirmation på den theorie H. P. genom de accurataste försök grundlagt» ...

Alldeles samma uppfattning, att när ett grundämne förenas med ett annat i mer än ett förhållande, de olika föreningsvikterna av det senare grundämnet befinna sig i geometrisk progression i stället för, såsom BERZELIUS angivit, i aritmetisk, återfinnes i nästan oförändrade ordalag i GADOLIN's »*Disquisitio*»,[1] här dock med en viss reservation för det föreliggande observationsmaterialets förmenta otillräcklighet till frågans avgörande. *(Usquequo enim minimi distinctam habemus cognitionem caussarum, cur in nonnullis proportionibus libentius quam in quibuscunque aliis succedant conjunctiones chemicæ substantiarum, non sufficere censemus pauca hucusque instituta experimenta ad decernendum, utrum eadem ubique, aut in plurimis casibus valeat quantitatum ratio, anne pro diversitate substantiarum omnimode hæc sit variabilis.)*

Något meningsutbyte mellan GADOLIN och BERZELIUS rörande detta ämne synes knappast hava kommit till stånd, ty GADOLIN's nästa brev, som är daterat den 28 februari 1813, avhandlar helt andra frågor. Den av GADOLIN framställda invändningen om otillräckligheten av den experimentella grundval, på vilken BERZELIUS uppbyggt sina åsikter, förlorade också oavlåtligen i styrka med varje ny undersökning, som av BERZELIUS offentliggjordes rörande de bestämda proportionerna, och dessa undersökningar efterträdde varandra just vid denna tid i rask följd. Icke desto mindre fortfor GADOLIN att inför resande kemister, som uppvaktade honom, vidhålla sina betänkligheter gent emot BERZELII uppfattning, såsom särskilt framgår av de brev till BERZELIUS, som ännu finnas i behåll[2] från dansken SEIDELIN och engelsmannen MAC MICHAËL.

[1] Sidd. 612 o. f.

[2] I Svenska Vetenskapsakademiens bibliotek.

Den förre skriver: »I Åbo var Herr Professor GADOLIN meget gallant imod mig; hans Laboratorium er meget forfalden og langt fra ikke saa skiöndt, som Prof. SCHWARTZ[1] hafte fortalt mig. Herr Prof. GADOLIN talte om Deres Opfindelse af de *bestemda Proportioner,* der syntes mig i henseende til *multiplicationen* ikke ret at behage ham; han sagte, at han derom hafte tilskrevet Dem, men at De ey derpaa hafte svaret ham.»[3]

I MAC MICHAËL's brev heter det bl. a.: »I saw Prof. GADOLIN at Åbo several times and spent several hours with him one evening, for we stayed 4 days there. He is very odd in his manners and what we call absent, i. e. *distrait,* but on the whole seems a very amiable man. I talked with him about chemistry and of course about your Theory — he spoke very highly of it, but I thought he seemed a little like *Antichrist* unwilling to give up his old opinions. Among other things he said he was inclined to adopt the opinion of a german chemist, whose name you will recollect, though I cannot, viz. that oxygen and hydrogen are water in different states of electricity. He thought this the simplest theory of chemistry.»[3]

Hade GADOLIN offentliggjort sin teori omedelbart efter sedan han konciperat densamma, skulle den helt visst haft förutsättningar att vinna gehör i en tid, som med andakt lyssnat till vida äventyrligare hypoteser än denna. Nu dröjde det åtskilligt över ett årtionde, innan den blev synlig i tryck. Härav följde, att den redan vid sitt första framträdande i viss mån verkade som en anakronism, visserligen vittnande om sin upphovsmans utpräglade egenart men på samma gång om hans vetenskapliga isolering. Lägg härtill den oklarhet, som i mer än en punkt vidlådde framställningen, och man skall även av denna grund lätt förstå, varför GADOLIN's halomeleogeniumteori icke i någon högre grad tilldrog sig samtidens uppmärksamhet.

Huru föga den var känd till och med av hans egna landsmän, framgår bäst av ett brev från NILS NORDENSKIÖLD till BERZELIUS, skrivet året *efter* sedan »*Disquisitio*» utkommit. Det heter häri: »Prof. GADOLIN håller nu på med något som skall bli en vederläggning af kemiska proportionsläran. Jag har likväl ej haft den lyckan att bli af honom underrättad om hans

[1] Sedermera överdirektören G. M. SCHWARTZ (1783—1858).
[2] SEIDELIN till BERZELIUS, Berlin 30 november 1811.
[3] MAC MICHAËL till BERZELIUS, S:t Petersburg 22 mars 1814.

Idéer. Jag vet endast, att vattnet är en enkel kropp, som med Electriciteterne bildar väte och syre samt att, då det i oxiderne förekommer, kallas [det] Halomeleogenium!»[1]

BERZELIUS, som just vid denna tidpunkt som bäst var sysselsatt med att redigera den franska upplagan av sin egen elektrokemiska teori i dess definitiva form,[2] svarade härpå tämligen kärvt: »GADOLIN's teoretiskt chemiska ideer intressera mig ej stort; han är en lagom kamrat åt VAN MONS;[3] det vore verkligen att proponera honom att låta trycka resultatet af sina lärda speculationer såsom appendix till VAN MONS' grumliga *Elémens de chimie*.»[4]

Men fastän GADOLIN's elektrokemiska teori sålunda aldrig kom att utöva något egentligt inflytande på vetenskapens utveckling, lika litet som detta var fallet med SCHWEIGGER's eller ÖRSTED's teoretiska arbeten i samma riktning, så torde den lika väl som dessa förtjäna ett omnämnande i den elektrokemiska forskningens hävder. Den utgör i varje fall ett lärorikt exempel på, huru den vetenskapliga tanken ofta nödgas söka sig fram på besvärliga omvägar, innan den slutligen når fram till det eftersträvade målet.

---

[1] NORDENSKIÖLD till BERZELIUS, Abo 23 februari 1819.

[2] Essai sur la théorie des proportions chimiques et sur l'influence chimique de l'électricité. Paris 1819.

[3] J. B. VAN MONS (1765—1842), professor i kemi vid universitetet i Louvain.

[4] BERZELIUS till NORDENSKIÖLD, Paris 5 april 1819.

Tryckt den 23 januari 1919.

Uppsala 1919. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 5. N:o 10.

Über eine neue Form der elektrischen Kolloidsynthese

Von

THE SVEDBERG.

Mit 1 Tafel und 11 Figuren im Texte.

In einem früheren Aufsatz[1] habe ich gezeigt, dass es möglich ist, die in einem Gase durch elektrische Zerstäubung produzierten ultramikroskopischen Metallteilchen in eine Flüssigkeit aufzufangen. Es schien mir von Interesse zu untersuchen, ob diese Erscheinung als Grundlage einer praktischen Methode zur Darstellung kolloider Lösungen dienen könnte. Durch Produktion der Teilchen in einem indifferenten Gase und nachträgliche Überführung derselben in kaltem Zustande in das flüssige Dispersionsmittel sollte es möglich sein, kolloide Metalllösungen von hoher Reinheit auch in solchen gegen den elektrischen Lichtbogen empfindlichen Flüssigkeiten wie z. B. Benzol zu erhalten.

Die Versuche haben gezeigt, dass ein solches Verfahren wahrscheinlich nicht praktisch ausführbar ist, im Laufe der Untersuchung sind aber Beobachtungen gemacht worden, die mich zu einer Methode geleitet haben, die dem erzielten Verfahren näher steht als die bisher bekannten Formen der elektrischen Kolloidsynthese und welche sowohl für die Theorie derselben im allgemeinen als auch in bezug auf die Eigenschaften der gewonnenen kolloiden Lösungen von Interesse ist.

* * *

[1] Kolloid-Zeitschr. *24*, 1 (1919).

In einem Glasballon A von c:a $1^1/_2$ Liter Inhalt wurden Elektroden und Glasröhren in der durch Fig. 1 angedeuteten Weise montiert.

Die Versuche führte ich folgenderweise aus. Die im Ballon befindliche Luft wurde durch ein geeignetes indifferentes Gas (es wurden Stickstoff oder Wasserstoff verwendet)[1] vertrieben und ein Lichtbogen zwischen den Elektroden unter fortdauerndem schwachen Gasstrom erzeugt. Sowohl Gleichstrom als oszillatorische Entladungen wurden geprüft. Nach Verlauf einer passenden Zeit (5 bis 30 Min.) hat man den elektrischen Strom

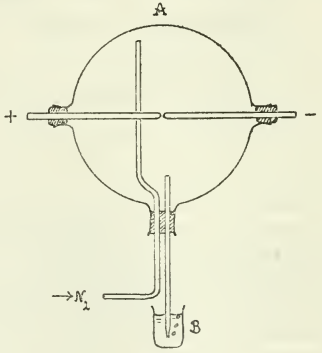


Fig. 1.

und den Gasstrom unterbrochen und den Ballon erkalten lassen. Das in dem Becherglas B befindliche Dispersionsmittel (im allgemeinen Äthylalkohol) stieg dabei in den Ballon auf. Derselbe wurde dann kräftig geschüttelt. Die in dem Gase schwebenden Metallteilchen wurden dadurch in die Flüssigkeit übergeführt. Als Elektroden verwendete ich für die meisten Versuche Kadmiumstäbe von 6 mm Diameter. Auch Silber, Kupfer und Platin wurden geprüft.

Es stellte sich heraus, dass nach diesem Verfahren nur ziemlich grobdisperse Kolloide in geringer Ausbeute gewonnen werden können. Ein grosser Teil des zerstäubten Metalls schlägt

[1] Die Gase wurden durch alkalische Pyrogallollösung von Sauerstoff, durch Schwefelsäure, Natronkalk und Klorkalzium von Wasserdampf und Kohlensäure befreit und passierten schliesslich ein Wattefiltrum.

sich auf den Wänden des Ballons nieder, und von den im Gase schwebenden Teilchen sind die meisten ziemlich gross. Da ausserdem der in einem gegenüber dem Elektrodenmaterial indifferenten Gase frei brennende Lichtbogen seine Elektroden nur langsam zerstäubt,[1] so ist es einleuchtend, dass dieses Verfahren kaum als Methode zur Herstellung kolloider Lösungen in Betracht kommen kann. Nur von dem leicht zerstäubten Kadmium gelang es mir ein einigermassen konzentriertes, braunes Äthylalkosol zu erhalten, das jedoch ziemlich instabil war.

Ferner versuchte ich, den Lichtbogen nahe an der Oberfläche des Dispersionsmittels brennen zu lassen (wobei allerdings der Vorteil einer völlig indifferenten Atmosphäre geopfert wurde), um die erzeugten Metallteilchen möglichst schnell nach ihrer Entstehung der Flüssigkeit darzubieten. Fig. 2 gibt die Versuchsanordnung wieder.

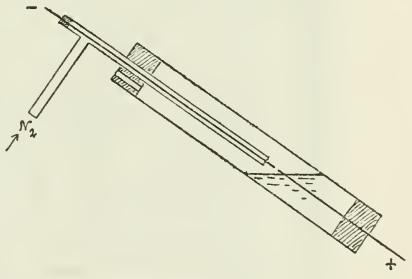


Fig. 2.

Die Elektroden waren Silberdrähte von 0,65 mm Diam., Dispersionsmittel Äthylalkohol, Atmosphäre Stickstoff (und Äthylalkoholdampf), Strom Gleichstrom von etwa 1 Amp. (220 Volt). In dieser Weise gewann ich in der Tat ein schwaches Silbersol von etwa demselben Aussehen wie die durch Zerstäubung unter der Flüssigkeitsoberfläche nach BREDIG erhaltenen, jedoch in sehr verdünntem Zustande. Der Bogen musste, damit merkliche Solbildung sich einstellte, so nahe an die Oberfläche des Alkohols herangerückt werden, dass die Produkte des Bogens in heissem Zustande an die Flüssigkeitsoberfläche gelangten. Die Ausbeute war gering, und die Elektroden schmolzen leicht in allzu grosser Ausdehnung.

Da es mir wichtig erschien, einen Versuch zu machen, bei dem die totale Menge der Gase des Bogens möglichst schnell

[1] Nach einigen von mir ausgeführten Bestimmungen zerstäubt Kadmium in Stickstoff bei oszillatorischen Entladungen (1,8 Ampère) mit $^1/_2$ mg, bei Gleichstrom mit 4 mg pro Minute, in Äthyläther dagegen mit 20 resp. 16 mg.

nach dem Verlassen desselben mit dem Dispersionsmittel in Berührung gebracht werden, so strebte ich danach, eine Anordnung zu treffen, welche dies ermöglichen würde. Nach Probieren einer Reihe verschiedener Anordnungen gelang ich schliesslich zu der folgenden Apparatur (Fig. 3 u. 4), die eine unerwartete Erscheinung zum Vorschein kommen liess (Versuchsanordnung IV).

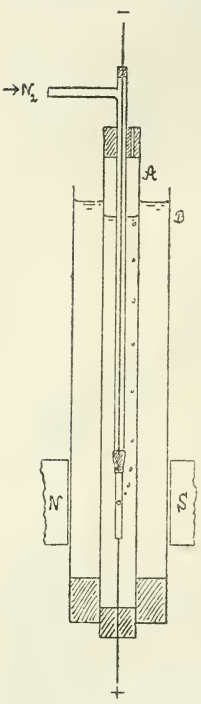


Fig. 3. (IV.)

Der Bogen ist in einem vertikalen Quarzrohr von etwa 1 mm Lumen eingeschlossen, das gegenüber dem Bogen ein Loch von etwa 1 mm² besitzt,[1] wodurch die Bogengase austreten können. Durch das Quarzrohr wird von oben her ein langsamer Strom eines indifferenten Gases getrieben und tritt durch das Loch hinaus. Die Elektroden sind Metalldrähte von 0,65 bis 1 mm Diam., die obere Elektrode muss Kathode, die untere Anode sein. Die Stromstärke wird auf 1—2 Amp. einreguliert (220 Volt Gleichstrom). Das Dispersionsmittel umgibt das Quarzrohr und ist wieder von einem Kühlmantel umgeben. Der Apparat ist in dem Interfenikum eines Elektromagneten so angeordnet, dass beim Erregen desselben (Feldstärke bis etwa 1000 Gauss) der Bogen zum Teil durch das Loch des Quarzrohres in das Dispersionsmittel hinausgetrieben wird.

Mit dieser Apparatur wird erreicht, dass sowohl die Elektroden als die denselben benachbarten Teile des Bogens von einer indifferenten Atmosphäre umgeben werden, wodurch das Dispersionsmittel thermisch besser geschützt wird als bei der BREDIG'schen Zerstäubung mit freiem Bogen, die Produkte des Bogens werden aber ebenso vollständig wie bei jenem Verfahren dem Dispersionsmittel dargeboten. Die im Vergleich mit demselben enorm vergrösserte Effektivität der Zerstäubung (bei Silber etwa 10 mal) sowie die in bezug auf Farbe und Dispersitätsgrad stark abweichende

[1] Das Loch wird mit einer befeuchteten Karborumdumfeile gemacht.

Beschaffenheit der erhaltenen Sole zeigt jedoch, dass diese Kolloidsynthese mit eingeschlossenem Bogen Eigenschaften besitzt, die kaum aus dem Umstande, dass die Elektroden und ein Teil des Bogens vor Berührung mit dem Dispersionsmittel

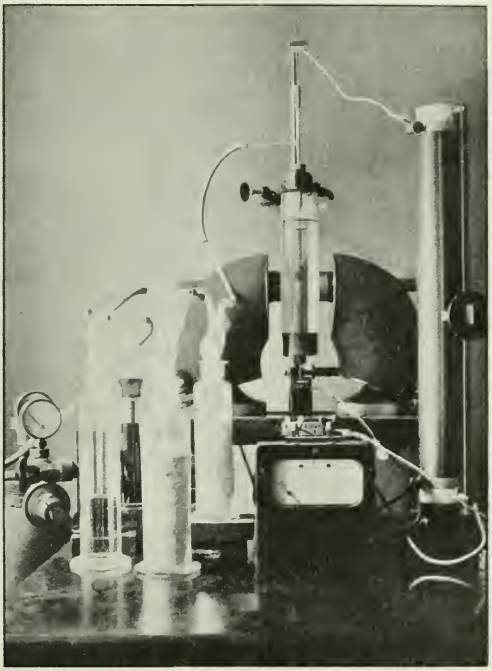


Fig. 4.

geschützt sind, an und für sich hervorgehen. Ich habe eine Reihe von Versuchen angestellt, um die wirkliche Ursache der neuen Erscheinung aufzuspüren, und glaube dieselbe in dem thermischen Schutz der Anode und die damit Hand in Hand gehende enorm gesteigerte Produktion von Metallgas gefunden zu haben. Darauf werde ich weiter unten zurückkommen.

Die Ausführung einer Zerstäubung geschieht nun folgenderweise. Die Elektroden werden so einjustiert, dass die Anode

ein wenig über dem unteren Rande des Loches im Quarzrohr hinaufragt, das Ende der Kathode sich etwa beim oberen Rande desselben befindet. Das Rohr A wird mit Dispersionsmittel (z. B. 30 ccm Äthylalkohol) beschickt, der Kühlmantel B mit einem geeigneten Kühlbad (Eis und Wasser oder feste Kohlensäure und Alkohol wurden öfters verwendet). Der Gasstrom wird nun zugelassen. Nach Einschalten eines Widerstandes von 100—150 Ohm (Spannung 220 Volt) wird der Bogen durch vorsichtiges Niederdrücken und Heben der Kathode gezündet. In den ersten Augenblicken bemerkt man im allgemeinen nichts besonderes. Der Bogen hat sein gewöhnliches Aussehen, wirkt stark auf das Dispersionsmittel ein, und der Prozess unterscheidet sich in nichts von der BREDIG'schen Zerstäubung. Tafel I Fig. 1 b gibt eine photographische Aufnahme der Lichterscheinung in diesem Stadium wieder (Silber, Äthylalkohol, Stickstoff; Exp. 1 Sek.). Der Bogen brennt im inneren des Quarzrohrs und beleuchtet dasselbe stark. Fig. 1 a (Tafel 1) zeigt das Aussehen des freien Silberbogens in Äthylalkohol (Exp. 1 Sek.). In Tafel I Fig. 2 a und b sind die entsprechenden Spektra abgebildet. Man ersieht daraus, dass das Spektrum b, das den hier beschriebenen Prozess in seinem ersten Stadium repräsentiert, sich in nichts wesentlichem vom Spektrum a des freien Silberbogens in Äthylalkohol unterscheidet. In beiden sehen wir das Linienspektrum des Silbers mit den Linien 562,4, 547,2—546,6, 520,9, 466,9, 421,2, 405,5 sowie sehr stark ausgebildet das Bandenspektrum des Kohlenstoffs, was die starke Wirkung des Bogens auf das Dispersionsmittel illustriert.

Kehren wir jetzt zur Betrachtung der Zerstäubung zurück. Die Beschaffenheit derselben in diesem ersten Stadium scheint dadurch bedingt zu sein, dass Dispersionsmittel durch die untere Öffnung des Quarzrohrs zur Anode hinaufsteigen kann. Nach Verlauf einiger Sekunden ist aber der obere Teil der Anode so weit geschmolzen, dass das Quarzrohr unterhalb des Loches verstopft und die Anode vor Berührung mit der Flüssigkeit geschützt ist. Im selben Moment verändert der Bogen sein Aussehen vollständig. Die grünlichweisse Farbe desselben schlägt bei Benutzung von Silberelektroden in Gelb (bei Goldelektroden in Gelbrot) um, und der Bogen tritt zum Teil in Form einer kleinen spitzen Flamme durch das Loch des Quarzrohres in das Dispersionsmittel heraus. Der Magnet wird jetzt angeregt, wodurch der Bogen noch weiter hinausgetrieben wird, was mit

einem Sinken der Stromstärke auf etwa die Hälfte verbunden ist. In diesem Zustande umgibt sich der Bogen schnell mit dicken Wolken, die sich im Dispersionsmittel zu einem hoch-

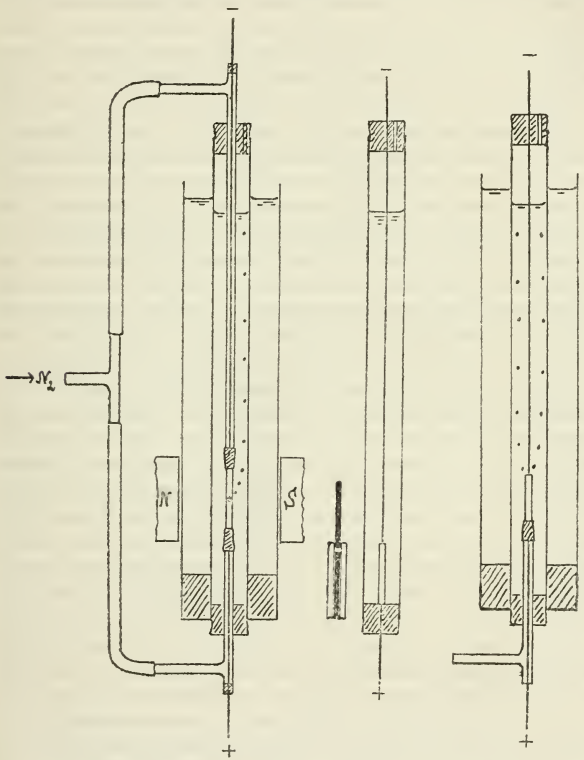


Fig. 5. (V.)

Fig. 6. (I.)

Fig. 7. (II.)

dispersen Kolloid verteilen. Nach einem bis einigen Minuten erlöscht der Bogen, und es ist im allgemeinen, infolge Verstopfung des Quarzrohrs oder zu weit gehendem Schmelzen der Elektroden, nicht möglich, denselben wieder zu zünden, sondern der Apparat muss auseinandergenommen und für eine neue Zerstäubung wieder zugerichtet werden. Das Aussehen der

Elektroden und des Quarzrohres nach der Zerstäubung gibt Tafel I Fig. 3 wieder. Man sieht, dass die Anode (a) klumpenartig geschmolzen ist und dass das Loch des Quarzrohrs und die Umgebung desselben von feinverteiltem Metall stark gefärbt ist. Fig. 1 c und d (Tafel I) gibt das Aussehen des Bogens im zweiten Stadium wieder (Exp. 1 Sek.); d ist dieselbe Aufnahme wie c, die Kopie aber stärker belichtet und dadurch den Kern der Lichterscheinung, die kleine, spitzige aus dem Loch hervortretende Flamme zeigend. In Fig. 2 c (Tafel I) ist das Spektrum wiedergegeben. Dasselbe zeigt folgende interessante Tatsachen. Das Linienspektrum des Silbers ist in der ganzen Flamme kräftig ausgebildet, was auf hohe Konzentration des Silbergases in derselben hindeutet. Das Bandenspektrum des Kohlenstoffs ist vollständig verschwunden. Die Wirkung des Bogens auf das Dispersionsmittel muss also weitgehend herabgesetzt sein. Es ist ein neues Spektrum hinzugekommen und zwar ein kontinuierliches mit Maximum der Helligkeit in Gelb. Dieses Licht muss also von glühenden festen oder flüssigen Körpern herrühren, und man dürfte dasselbe zum Teil dem Quarzrohr, zum Teil den glühenden Kolloidteilchen zuschreiben. Die Verteilung des kontinuierlichen Lichtes im Spektralbilde ist offenbar durch die starke selektive Absorptionswirkung des gebildeten Silberkolloids bedingt. Ein Vergleich von Fig. 2 c mit Fig. 2 g (Tafel I), die das Spektrum des freien Silberbogens in Stickstoff wiedergibt, zeigt, dass in c nicht nur das kontinuierliche Spektrum, sondern auch die Silberlinien, im Blau und Violett stark geschwächt sind. Weniger ins Gewicht fällt es, dass in der Abbildung das gelbe Licht durch das verwendete Plattenmaterial (Agfa Chromo-Isolar) begünstigt ist (vergl. Tafel I Fig. 2 j, die das Spektrum des Kohlebogens auf derselben Platte wiedergibt). Es gelangt also zum Beobachter hauptsächlich nur das Licht der Linien 562,4, 547,2—546,6, 520,9 sowie dasjenige des kontinuierlichen Spektrums von Rot bis Gelbgrün, woraus eine gelbe Farbe der Flamme resultieren muss. Fig. 2 d, e, f (Tafel I) zeigen die Spektra der entsprechenden Erscheinungen mit Wasser als Dispersionsmittel. Bei dem BREDIG'schen freien Bogen (d) sowie beim eingeschlossenen Bogen und nicht geschützter Anode (e) kommt das Wasserstoffspektrum mit den Linien 486,2 (H_β) und 410,2 (H_δ) zum Vorschein, während dasselbe beim Bogen mit geschützter Anode (f) verschwunden ist. Im letzteren Falle tritt hier ein kontinuierliches Spektrum auf.

Führt man die Zerstäubung wie oben beschrieben aus, jedoch ohne Flüssigkeit um das Quarzrohr, so findet man, dass das Aussehen des Bogens in Stickstoff fast dasselbe wie in Alkohol ist und ein fast identisches Spektrum gibt (Tafel I Fig. 2 h). Die Übereinstimmung erstreckt sich noch weiter: auf der dem Loche des Quarzrohrs gegenüberliegenden Wand des Rohres A schlägt sich Silber in Form eines gelbbraunen durchsichtigen Fleckes, offenbar von hoher Dispersität, nieder, während beim freien Bogen sich das Silber in Form eines schwarzen undurchsichtigen Beschlags auf der Glaswand niederschlägt. Bei dem Versuche, der einen gelbbraunen Silberfleck lieferte, befand sich die Glaswand nur einige mm von dem Bogen entfernt. Wird aber das Rohr A durch einen Glasballon von etwa 1 Liter Inhalt ersetzt, wobei also der Abstand vom Bogen zur Glaswand grösser ist, so bekommt man auch mit dem im Quarzrohr eingeschlossenen Bogen nur schwarze Beschläge. Beim Ersetzen des freien Bogens in der in Fig. 2 wiedergegebenen Anordnung durch den in dem Quarzrohr eingeschlossenen, d. h. beim Blasen der Produkte des eingeschlossenen Bogens gegen eine Flüssigkeitsoberfläche, tritt ziemlich reichliche Bildung eines hochdispersen Kolloids ein (mit Silber und Äthylalkohol wurde ein gelbliches Sol erhalten). Mit dem freien Bogen erhielt ich, wie schon oben hervorgehoben wurde, nur ein sehr verdünntes Sol von weniger hohem Dispersitätsgrad. Aus dem allem geht hervor, dass die Produkte des eingeschlossenen Bogens von anderer Beschaffenheit sind als die des freien und dass für die Fixierung derselben in hochdisperser Form rasche Abhühlung notwendig ist.

Die in Fig. 3 wiedergegebene Versuchsanordnung kann dadurch vervollkommnet werden, dass Stickstoff auch von unten her eingeleitet wird (Fig. 5, Versuchsanordnung V). Mit Silber- oder Golddrähten von 1 mm Diam. als Elektroden (220 Volt, 100 Ohm) und einem Quarzrohr von 30 mm Länge und etwa 1,1 mm Lumen, das durch Gummiligaturen an den Glasrohren angeschlossen wird, funktioniert diese Anordnung (V) etwas sicherer als diejenige von Fig. 3 (IV). Hier ist jede Berührung zwischen den Elektroden und der Flüssigkeit (Äthylalkohol) ausgeschlossen. Die früher als zweites Stadium bezeichnete Erscheinung setzt auch fast sogleich nach Zündung des Bogens ein. Als Kühlbad wurde sowohl Eis und Wasser (0°) als feste Kohlensäure und Alkohol (etwa — 50°) benutzt.

Folgender Versuch zeigt, dass der thermische Schutz der Anode der Kern der neuen Anordnung (IV u. V) ist. Zwei Silberdrähte wurden in Äthylalkohol übereinander montiert, und der untere mit einem Stück Quarzrohr so umgeben, dass das

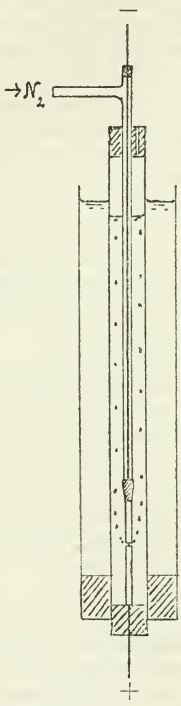


Fig. 8. (III.)

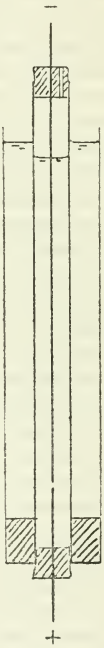


Fig. 9.

Drahtende sich etwa 1 mm unter dem oberen Rande befand (Fig. 6, Versuchsanordnung I). Wurde nun ein Bogen zwischen den Drähten (durch Verschieben des oberen Drahtes) erzeugt, so trat in der Rohrmündung die für die neue Form der Zerstäubung charakteristische gelbe Lichterscheinung, begleitet von reichlicher Bildung eines hochdispersen Kolloids auf, wenn die vom Quarzrohr umgebene Elektrode Anode war, im entgegengesetzten

Falle aber nicht. Die Erscheinung war nicht so rein und schön ausgebildet wie unter Benutzung der vollkommeneren Anordnungen IV und V; der Versuch zeigt aber, dass die dort hinzukommenden Momente: Magnetfeld, Gasstrom und Schutz der Kathode wohl begünstigende, nicht aber notwendige Bedingungen für das Zustandekommen der Erscheinung sind. Die Anordnung der Fig. 6 (I), sowie die in Fig. 7 (II) und Fig. 8 (III) skizzierten Anordnungen, die eine Zwischenstellung einnehmen und die ohne weitere Erklärungen verständlich sein dürften, können sogar in gewissen Fällen, z. B. für leichtschmelzende Metalle wie Blei und Kadmium, den Apparaturen IV und V vorzuziehen sein.

Es ist von Interesse zu bemerken, dass bei der thermisch weniger gut schützenden Anordnung I die neue Zerstäubungsform für die im Verhältnis zum Silber schwerer vergasbaren Metalle Gold und Kupfer (1 mm Draht) in Äthylalkohol von Zimmertemperatur nicht zustande kommt, wohl aber in heissem Äthylalkohol. Mit Anordnung II und Kupfer erhält man diese Zerstäubungsform auch in Äthylalkohol von — 30°. Es ist hier der thermisch isolierende Gasstrom hinzugekommen. Wird bei Anordnung II die Anode (Silberdraht von 1 mm) 1 bis 2 mm aus dem Quarzrohr hinausgeschoben, so dass der Bogen ausserhalb desselben brennt, so erhält man eine eigentümliche Zerstäubungsform, die zwischen dem freien BREDIG'schen Bogen und der hier oben geschilderten neuen Form liegt. Dank des Gasstroms geniesst die Anode einen gewissen thermischen Schutz und der Bogen bildet sich zum grössten Teil im Stickstoff aus. Die Anode gerät in schwache Rotglut, und es erfolgt Zerstäubung, die ziemlich schwach ist. Das gebildete Sol ist jedoch von anderer, mehr gelblicher Farbe als bei BREDIG'scher Zerstäubung in Äthylalkohol. Dass es sich in der Tat um eine andere Zerstäubungsform handelt, zeigt die in Tafel I Fig. 2 i wiedergegebene Spektralaufnahme. Die Kohlebänder sind nur sehr schwach ausgebildet, und es ist ein kontinuierliches Spektrum hinzugekommen. Auch in spektraler Hinsicht nimmt also diese Zerstäubungsform, wie ein Vergleich mit Fig. 2 a und c (Tafel I) zeigt, eine Stellung zwischen dem freien BREDIG'schen Bogen und dem eingeschlossenen Bogen ein.

Bei vollständig eingeschlossenem Bogen (Quarzrohr mit Loch) kann als indifferentes Gas Wasserstoff oder Stickstoff verwendet werden (Stickstoff ist jedoch vorzuziehen), bei der thermisch weniger gut schützenden Anordnung II (Fig. 7) er-

hält man mit Stickstoff die schönen gelben sehr feinkörnigen Silbersole, unter Verwendung des thermisch besser leitenden und also schlechter isolierenden Wasserstoffs aber nur schwarzbraune gröbere Sole.

Was den Mechanismus der Kolloidbildung bei dieser neuen Form der elektrischen Kolloidsynthese betrifft, so geht es meines Erachtens aus den oben mitgeteilten Versuchen unzweideutig hervor, dass es sich ausschliesslich um die Kondensation von Metalldampf handelt. Die heissen Teile der Elektroden kom-

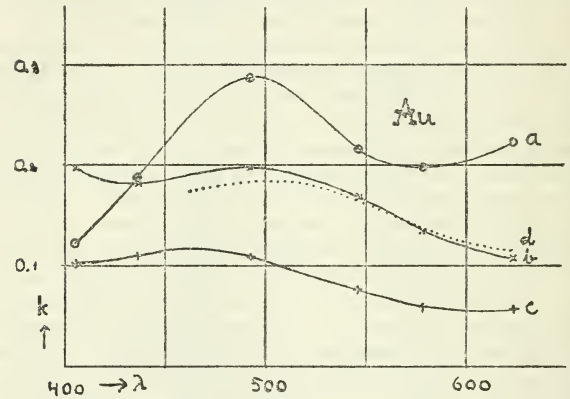


Fig. 10.

men mit dem Dispersionsmittel nicht in Berührung und das von C. BENEDICKS[1] bei anderen Formen der elektrischen Kolloidsynthese vermutete Ausschleudern von geschmolzenem Metall von den Elektroden infolge explosionsartigem Zuströmen von Flüssigkeit ist hier also von vornherein ausgeschlossen. Dass eben der Bogen selbst und nicht nur ein dem Bogen vorbeistreichender Gasstrom mit dem Dispersionsmittel in Berührung kommen muss, damit effektive Kolloidbildung eintritt, geht aus folgendem Experiment hervor. Unter Benutzung der Anordnung IV mit besonders kleinem Loch im Quarzrohr und der Anode unterhalb des unteren Randes des Loches wurden Silberdrähte (0,65 mm Diam.) in einem langsamen Strom von Stick-

[1] Kolloid-Zeitschr. *11*, 263 (1912); Kolloidchem. Beihefte, *4*, 229 (1913).

stoff zerstäubt. Unter den gewählten Bedingungen trat der Bogen nicht aus dem Loch heraus, obgleich Stickstoff daraus strömte, und es bildete sich fast kein Kolloid im Alkohol. Wurde nun das Magnetfeld eingeschaltet oder der Gasstrom stärker gemacht, so trat die gelbe Flamme durch das Loch heraus, und gleichzeitig begann eine effektive Kolloidbildung. Es muss sich also um eine Aufnahme von Metall aus dem Bogen von seiten der Flüssigkeit handeln. Ob dabei die Konden-

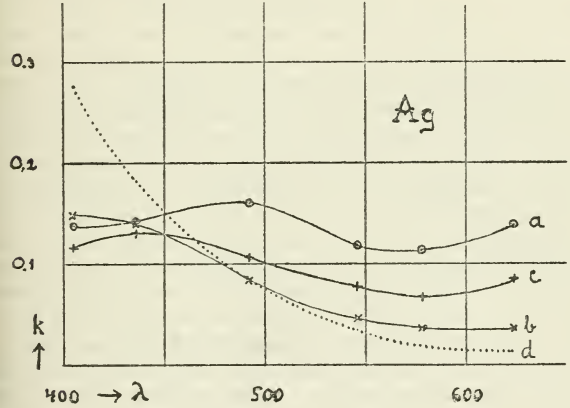


Fig. 11.

sation des Metalldampfes sich zum Teil schon im indifferenten Gase vollzieht, d. h. ob der Bogen schon Kolloid enthält, oder ob die Kolloidbildung ausschliesslich beim Berühren der Bogengase mit der Flüssigkeit zustande kommt, bleibt noch unentschieden.

Was die im Vergleich mit den früher bekannten elektrischen Zerstäubungsmethoden sehr auffallende Effektivität der Kolloidbildung betrifft, so glaube ich, dass dieselbe auf das Konto des thermischen Schutzes der Anode und die davon bedingte gesteigerte Verdampfung derselben zu schreiben ist. Bei der Anordnung IV und V dürfte auch die starke Verdampfung, der Kathode mitspielen. Der hohe Dispersitätsgrad der erhaltenen Sole dürfte entweder so zu deuten sein, dass die BENE-

DICKS'sche Ausspritzung von geschmolzenem Metall, die bei den früheren elektrischen Kolloidsynthesen sich vielleicht geltend macht, und die wahrscheinlich gröbere Teilchen produziert, hier ausgeschaltet ist, oder dass die Keimbildung bei der Kondensation des Metalldampfes hier vielleicht infolge der hohen Konzentration desselben besonders reichlich ist.[1]

Es ist einleuchtend, dass die innige Berührung des Quarzrohrs mit dem Lichtbogen eine Verdampfung von Quarz mit sich führen muss. Die Untersuchung der gebildeten Alkosole zeigt in der Tat, dass dieselben beträchtliche Mengen von Kieselsäure enthalten. Beim Abdampfen eines Goldsols erhält man eine Trockensubstanz, aus der das Gold nicht vollständig durch Königswasser zu entziehen ist. Es bleibt eine dem CASSIUS'schen Purpur ähnliche Adsorptionsverbindung zwischen Gold und Kieselsäure zurück. Die Trockenrückstände der Silberalkosole zeigen ein ähnliches Verhalten zur Salpetersäure. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die Gegenwart von ultramikroskopischen Kieselsäureteilchen bei der Bildung des Metallsols dispersitätserhöhend wirkt. Dagegen erscheint es mir unwahrscheinlich, dass der hohe Dispersitätsgrad ausschliesslich davon bedingt sei. Der S. 11 geschilderte Versuch mit dem Bogen ausserhalb des Quarzrohrs, ohne Berührung mit demselben und einer Anode, die durch einen Stickstoffstrom teilweise geschützt ist, wobei ein Sol von höherer Dispersität als mit dem gewöhnlichen BREDIG'schen Bogen erhalten wurde, spricht auch gegen eine solche Annahme. Versuche nach I oder II mit Röhren aus Glas oder Porzellan statt Quarz liefern gleichfalls hochdisperse Sole, wenn auch die Erscheinung infolge der thermisch geringeren Widerstandsfähigkeit dieser Materialien nicht so schön ausgebildet ist, wie mit Quarz. Es wäre natürlich von erheblichem Interesse, Versuche mit Röhren aus geeignetem kieselsäurefreiem Material z. B. Magnesia (MgO) oder Alundum (Al_2O_3) anzustellen, bisher ist es mir jedoch nicht gelungen, solche Röhren zu beschaffen.

Aus der effektiven Bildung von hochdispersem Kolloid

[1] Das Magnetfeld hat in diesem Falle keinen merklichen Einfluss auf der Dispersitätsgrad des gebildeten Sols. Beim Zerstäuben eines Metalldrahts (Blei in Äthylalkohol durch einen starken elektrischen Strom wird aber, wie ich gefunden habe, der Dispersitätsgrad des Sols merklich grösser, wenn ein transversales Magnetfeld während des Abbrennens des Drahtes einwirkt. — Anm. bei der Korrektur.

durch einen elektrischen Zerstäubungsprozess, der zweifelsohne ausschliesslich als eine Kondensation von Metalldampf zu deuten ist, scheint mir ferner hervorzugehen, dass es wahrscheinlich ist, dass auch bei den übrigen Formen der elektrischen Kolloidsynthese, dem freien Gleichstromlichtbogen, der oszillatorischen Entladung und der elektrothermischen Zerstäubung,[1] wenigstens die kleineren Teilchen gleichfalls durch Kondensation von Metalldampf entstehen.

* * *

Nach dieser Schilderung der allgemeinen Züge der neuen elektrischen Kolloidsynthese mit eingeschlossenem Bogen erübrigt es noch, einen genaueren Bericht über die quantitativen Verhältnisse der Zerstäubung unter verschiedenen Umständen (Variation von Elektrodenmetall, Dispersionsmittel, Gas etc.) und die Eigenschaften der erhaltenen Sole zu erstatten. Die einigermassen vollständige Untersuchung aller dieser Verhältnisse ist eine ziemlich grosse Aufgabe, die viel Zeit in Anspruch nehmen würde und die ich noch bei weitem nicht abgeschlossen habe. Als Illustration der von den durch gewöhnliche BREDIG'sche Zerstäubung erhaltenen Solen abweichenden Beschaffenheit der durch diese neue Modifikation derselben gewonnenen, seien hier nur einige der von mir gemachten Messungen über die Lichtabsorption im sichtbaren Spektrum angeführt. Als Messinstrument diente das KÖNIG-MARTENS'sche Spektralphotometer und als Lichtquelle die Quarzglasquecksilberlampe.

Es bedeuten

λ die Wellenlänge in $\mu\mu$,

$k = \frac{1}{d \log e} \log \frac{I_1}{I_2}$ den Absorptionskoeffizienten,

d die Schichtdicke in cm,

I_1 die Intensität des aus dem Dispersionsmittel austretenden Lichtes,

I_2 dieselbe Grösse in bezug auf das Sol.

Sämtliche k-Werte sind auf die Konzentration 0,001 gr pro 100 ccm reduziert.

[1] T. SVEDBERG, Koll.-Zeitschr. *24*, 1 (1919).

1. *Goldsole (Dispersionsmittel Äthylalkohol).*

λ	k		
	a. mit freiem Bogen zerstäubt (nach Fig. 9)	b. mit eingeschlossenem Bogen zerstäubt (V).	c. wie b., ein anderer Versuch
405	0,123	0,187	0,102
436	0,188	0,181	0,109
492	0,286	0,197	0,108
546	0,216	0,168	0,076
577—79	0,198	0,135	0,059
623	0,223	0,107	0,057

2. *Silbersole (Dispersionsmittel Äthylalkohol).*

λ	k		
	a. mit freiem Bogen zerstäubt (nach Fig. 19)	b. mit eingeschlossenem Bogen zerstäubt (V)	c. mit Bogen ausserhalb des Quarzrohrs (II) und durch einen Strom von Stickstoff geschützt
405	0,128	0,149	0,116
436	0 132	0,140	0,130
492	0,160	0,084	0,106
546	0,119	0,046	0,078
577—79	0,114	0,036	0,066
623	0,139	0,037	0,054

In Fig. 10 und 11 sind die Messungen graphisch wiedergegeben. In den Diagrammen sind ausserdem eine von mir früher gemessene Absorptionskurve für ein sehr feinkörniges (amikroskopisches) nach der FARADAY-ZSIGMONDY'schen Phosphormethode dargestelltes Goldhydrosol[1] und eine von N. PIHLBLAD[2] gemessene Kurve für ein besonders feinkörniges (amikroskopisches) von S. ODÉN[3] durch Reduktion nach CAREY-LEA und fraktionierte Koagulation gewonnenes Silberhydrosol punk-

[1] T. SVEDBERG, Die Existenz der Moleküle, Leipzig 1912, S. 35, n:o 4.
[2] N. PIHLBLAD, Inaug.-Diss. Upps. 1918, S. 35.
[3] S. ODÉN, Zeitschr. f. phys. Chem. *78*, 682 (1912).

tiert eingezeichnet. Das mit freiem Bogen dargestellte Goldalkosol (Fig. 10 a) ist violett, die mit eingeschlossenem Bogen dargestellten (b und c) sind bräunlich rot (b), bez. gelblich rot (c). Das Sol b hat, wie es auch der fast übereinstimmende Verlauf der Kurven b und d zeigt, eine den feinkörnigeren, mit Phosphor hergestellten Goldhydrosolen sehr ähnliche Farbe. Das Sol c stimmt in bezug auf die Lage des Absorptionsmaximums im sichtbaren Spektrum mit den feinkörnigsten nach der Phosphormethode dargestellten Goldsolen überein.[1] Das mit freiem Bogen dargestellte Silberalkosol (Fig. 11 a) ist schwärzlich, das mit eingeschlossenem Bogen dargestellte (b) rotgelb und das mit zum Teil (durch Stickstoff) geschützter Anode dargestellte Sol c mehr bräunlich. Die BREDIG'schen Sole (a) enthalten bedeutende Mengen Kohlenstoff, was die Lichtabsorption derselben merklich beeinflussen dürfte; die neuen Sole sind (ausser Silbersol c) stark kieselsäurehaltig, was aber an und für sich ohne merklichen Einfluss auf die Absorption im sichtbaren Spektrum ist. Die Absorptionskoeffizienten sind auf 0,001 gr Trockensubstanz pro 100 ccm bezogen, und es ist keine Korrektur für die Anwesenheit des Kohlenstoffs und der Kieselsäure vorgenommen.

Wie es die mitgeteilten Beispiele zeigen, liegt hier ein weites Feld für Studien über die Lichtabsorption in sehr hochdispersen Metallsolen vor, und ich hoffe in unserem Laboratorium diesbezügliche Untersuchungen anordnen zu können. Einige von mir schon gemachten Versuche deuten darauf hin, dass durch Variation der Herstellungsbedingungen (unter anderem der Temperatur) eine effektive Variation des Dispersitätsgrades erzielt werden kann. Da überhaupt keine systematischen Untersuchungen über die Lichtabsorption in Metallorganosolen ausgeführt worden sind, so muss eine solche Arbeit sich auf vergleichende Bestimmungen der nach verschiedenen Methoden gewonnenen Sole erstrecken. Die Bestimmungen von I. NORDLUND und N. PIHLBLAD bezüglich Quecksilberhydrosole, die nach verschiedenen Dispersionsmethoden hergestellt waren,[2] zeigen, dass derartige Messungen wahrscheinlich interessante Tatsachen zum Vorschein bringen würden.

Was die übrigen Eigenschaften der neuen Sole betrifft,

[1] Vergl. T. SVEDBERG, l. c., S. 36, n:o 6.
[2] I. NORDLUND, Inaug.-Diss., Uppsala 1918, S. 70.

so liegen auch hier sicherlich lohnende Aufgaben für Untersuchungen vor, besonders deshalb, weil die Sole in für hochdisperse kolloide Metallösungen relativ hohen Konzentrationen gewonnen werden können.

Physikalisch-Chemisches Universitätslaboratorium.

Upsala Nov. 1918.

Tryckt den 8 februari 1919.

Uppsala 1919. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Fig. 1

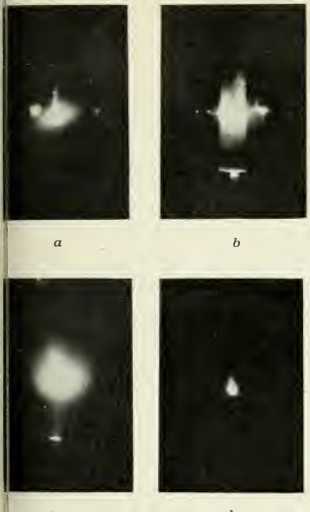


Fig. 2

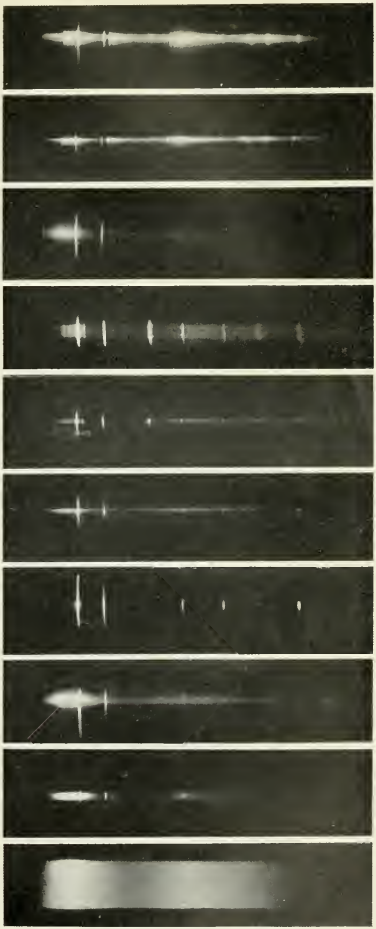


Fig. 3

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 5. N:o 11.

Förtvålning av jodättiksyra.

Av

BROR HOLMBERG.

Meddelad av Å. G. Ekstrand och H. von Euler-Chelpin.

Under det klor- och bromättiksyrornas förtvålning till glykolsyra under olika betingelser sedan länge varit föremål för omfattande kinetiska undersökningar,[1] så föreligger däremot beträffande motsvarande omsättning vid jodättiksyran endast ett helt nyligen i Chemisches Zentralblatt[2] refererat meddelande av W. A. Drushel och G. S. Simpson, vilka enligt referatet i fråga funnit, att »beständigheten» hos brom-, jod- och klorättiksyrorna i vatten vid 70° förhåller sig som 1,2 : 3,6 : 26. — I och för en undersökning, som längre fram kommer att publiceras på annat ställe, har emellertid förf. haft behov av en halogensubstituerad syra med större reaktionsförmåga än klor- och bromättiksyrorna, och som därvid jodättiksyran trots ovan citerade

[1] Schwab, enl. van't Hoff—Cohen, Studien zur chem. Dynamik 1896, s. 15. — J. H. Kastle och B. C. Keiser, Amer. Chem. Journ. *15*, 471 (1893). — G. Senter, Journ. Chem. Soc. *91*, 460 (1907); *97*, 346 (1910); *99*, 95 och 1049 (1911); Zeitschr. f. physik. Chem. *70*, 511 (1910); Ber. d. d. chem. Ges. *45*, 2318 (1912). — H. Euler, Ber. d. d. chem. Ges. *39*, 2726 (1906). — H. Euler och H. Cassel, Zeitschr. f. physik. Chem. *84*, 371 (1913). — Hj. Johansson, Zeitschr. f. physik. Chem. *70*, 632 (1912). — E. Höst Madsen, Kritiske Studier over Alkoholaters og Baser's Indvirkning paa organiske Halogenforbindelser, Köpenhamn 1912.

[2] 1918, I, sid. 513. Originalet i Journ. Amer. Chem. Soc. *39*, 2453 (1917) har ännu ej varit mig tillgängligt.

siffror visat sig användbar, har det varit lämpligt och i viss mån nödvändigt att först utröna denna syras beständighet gentemot hydrolyserande agentier. De häröver anställda försöken ha för fullständighetens skull utsträckts att jämväl omfatta frågan om katjonkatalys vid inverkan av alkalier på jodättiksyran samt hastighetsförhållandena vid densammas hydrolys vid närvaro av silvernitrat.

Den till dessa försök använda jodättiksyran framställdes enligt E. ABDERHALDEN och M. GUGGENHEIM[1] ur klorättiksyra och jodkalium samt omkristalliserades ur koltetraklorid, varvid den erhölls som vita, fettglänsande blad av smältpunkt 82°,5—83° och i fullkomligt rent tillstånd.

0,2621 g syra förbrukade till neutralisering 12,72 ccm 0,1108-n. baryt.

Ekv. v. ber. 186,0 — funnen 186,0.

I *sur* och *neutral* vattenlösning sönderdelas jodättiksyran endast långsamt, ty vid + 25°,0[2] uppgick efter 960 timmar i lösningar, som pr liter innehöllo

0,1 mol jodättiksyra och 0,1 mol klorväte, syretillväxten till 5,1 % av den möjliga;							
0,1 mol jodättiksyra	»	»	4,3	»	»	»	»
0,1 mol jodättiksyrat natron	»	»	5,6	»	»	»	»
0,1 mol jodättiksyrat natron +0,1 mol jodnatr.	»	»	4,4	»	»	»	»

I det näst sista försöket företogs också en titrering enligt MOHR, sedan den med lut neutraliserade provlösningen försatts med kolsyrat vatten. Därvid befanns jodavspjälkningen uppgå till 7,7 % av den möjliga, varav antydes, att jodacetatet utom med vattnet också kan reagera med sig själv under sannolik bildning[3] av jodacetylglykolsyra enligt formeln

$$NaOCOCH_2J + NaOCOCH_2J = NaJ + NaOCOCH_2OCOCH_2J.$$

Fastän alltså jodidproduktionen går något hastigare än syretillväxten, så äro dock tydligen båda omsättningarna så pass långsamma, att de ej kunnat märkbart inverka på de i det följande beskrivna jämförelsevis hastiga reaktionerna.

[1] Ber. d. d. chem. Ges. *41*, 2853 (1908).

[2] Samma temperatur gäller för alla här meddelade bestämningar.

[3] Jämför G. SENTER, Ber. d. d. chem. Ges. *45*, 2318 (1912), där samma förhållande vid bromättiksyrat natron tydes på analogt sätt.

Alkalisk förtvålning av jodättiksyra.

De nedan anförda bestämningarna utfördes på så sätt, att förvärmd jodättiksyrelösning av känd halt och i beräknad mängd vid tiden noll pipetterades ned i likaledes tempererad natron- eller barytlut av passande volym och koncentration, varjämte baslösningen i vissa fall också innehöll något neutralsalt i känd mängd. När reaktionen skulle stoppas, nedsläpptes i försökskolven 0,1-n. saltsyra i överskott, varefter titrerades tillbaka med 0,1-n. baryt. Till varje bestämning användes c:a en millimol jodättiksyra, utom i försöken med jodacetatet i överskott (tabell 8), där dubbelt så mycket togs. Lösningarnas utgångskoncentrationer stå angivna över varje tabell. [Na·] och [ba·] betyder totalkoncentrationerna elektrolyter innehållande vederbörande metall uttryckta i $\frac{\text{gekv}}{\text{liter}}$ samt a jodacetatets och b basens koncentration i samma mått vid tiden noll och $a - x$, resp. $b - x$, vid tiden T. Den senare angives överallt i timmar. C är den bimolekulära hastighetskonstanten, alltså

$$C = \frac{x}{Ta(a-x)} \text{ för } a = b \text{ och}$$

$$C = \frac{1}{0{,}4343\, T(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \text{ för } a \gtrless b.$$

Försök med natriumsalt och natron:

Tabell 1.

$a = b = 0{,}0250.$ $[\text{Na}\cdot] = 0{,}0500.$

T	x	$a - x$	C
72	0,00307	0,0219	0,078
168	0,00633	0,0187	0,081
220	0,00758	0,0174	0,079
480	0,0120	0,0130	0,077
964	0,0163	0,00867	0,078
			$C = 0{,}079$

Tabell 2.

$a = b = 0{,}0500$. $[Na^{\cdot}] = 0{,}1000$.

T	x	$a - x$	C
24	0,00457	0,0454	0,084
50	0,00836	0,0414	0,083
120	0,0165	0,0335	0,082
240	0,0251	0,0249	0,084
624	0,0361	0,0139	0,083
			$C = 0{,}083$

Tabell 3.

$a = b = 0{,}0500$. $[NaCl] = 0{,}1000$. $[Na^{\cdot}] = 0{,}2000$

T	x	$a - x$	C
24	0,00510	0,0449	0,095
48	0,00921	0,0408	0,094
120	0,0179	0,0321	0,093
240	0,0259	0,0241	0,090
504	0,0347	0,0153	0,090
			$C = 0{,}092$

Tabell 4.

$a = b = 0{,}0500$. $[NaJ] = 0{,}1000$. $[Na^{\cdot}] = 0{,}2000$.

T	x	$a - x$	C
24	0,00517	0,0448	0,096
47	0,00881	0,0412	0,091
120	0,0178	0,0322	0,092
240	0,0260	0,0240	0,090
527	0,0351	0,0149	0,090
			$C = 0{,}092$

Försök med bariumsalt och baryt:

Tabell 5.

$a = b = 0{,}0250$. $[ba^{\cdot}] = 0{,}0500$.

T	x	$a - x$	C
48	0,00313	0,0219	0,119
122	0,00665	0,01835	0,119
200	0,0118	0,0132	0,123
			$C = 0{,}120$

Tabell 6.

$a = b = 0{,}0500$. $[ba^{\cdot}] = 0{,}1000$.

T	x	$a - x$	C
24	0,00710	0,0429	0,138
50	0,0125	0,0375	0,133
96	0,0198	0,0302	0,137
216	0,0305	0,0195	0,145
360	0,0362	0,0138	0,146
			$C = 0{,}140$

Tabell 7.

$a = 0{,}0333$. $b = 0{,}0667$. $[ba^{\cdot}] = 0{,}1000$.

T	x	$a - x$	$b - x$	C
24	0,00618	0,0271	0,0605	0,137
48	0,0107	0,0226	0,0560	0,134
96	0,0174	0,0159	0,0493	0,137
168	0,0234	0,00986	0,0433	0,140
262	0,0278	0,00546	0,0389	0,145
				$C = 0{,}139$

Tabell 8.

$a = 0{,}0667$. $b = 0{,}0333$. $[ba^{\cdot}] = 0{,}1000$.

T	x	$a - x$	$b - x$	C
24	0,00627	0,0604	0,0270	0,140
48	0,0108	0,0559	0,0225	0,135
96	0,0174	0,0493	0,0159	0,137
168	0,0233	0,0434	0,0100	0,138
262	0,0278	0,0389	0,00555	0,143
				$C = 0{,}139$

Tabell 9.

$a = b = 0{,}0500$. $[ba\,Cl] = 0{,}1000$. $[ba^{\cdot}] = 0{,}2000$.

T	x	$a - x$	C
22	0,00760	0,0424	0,163
47	0,0134	0,0366	0,156
95	0,0215	0,0285	0,159
234	0,0328	0,0172	0,163
			$C = 0{,}160$

Jämföras dessa hastighetskoefficienter med motsvarande konstanter för klor- och bromättiksyra, vilka enligt HJ. JOHANSSON's mätningar[1] äro:

för klorättiksyra och

natron:			baryt:		
$a = b$	$[Na^{\cdot}]$	C	$a = b$	$[ba^{\cdot}]$	C
0,0295	0,0589	0,00300	0,0298	0,0596	0,00516
0,05545	0,1109	0,00318	0,0492	0,0984	0,00582

för bromättiksyra och

natron:			baryt:			
$a = b$	$[Na^{\cdot}]$	C	a	b	$[ba^{\cdot}]$	C
0,0557	0,1114	0,159	0,0491	0,0491	0,0982	0,252
			0,0335	0,0671	0,1006	0,247
			0,0642	0,0321	0,0963	0,254

så finner man, att också vid inverkan av baser (liksom enligt DRUSHEL och SIMPSON[2] vid inverkan av enbart vatten) klorättiksyran visar mindre och bromättiksyran större reaktionshastighet än jodättiksyran. Förhållandet mellan hastighetskonstanterna för natron och baryt under i övrigt lika försöksbetingelser är emellertid ungefär detsamma vid alla tre syrorna.

Sambandet mellan hastighetskoefficienterna och metalljonkoncentrationerna kan vid jodättiksyran återges av formlerna

$$C = 0{,}106\,[Na^{\cdot}]^{0{,}1} \text{ och } C = 0{,}220\,[ba^{\cdot}]^{0{,}2},$$

såsom tabellerna 10 och 11 visa:

Tabell 10.

$a = b$		$[Na^{\cdot}]$	C	$0{,}106\,[Na^{\cdot}]^{0{,}1}$
0,0250		0,0500	0,079	0,079
0,0500		0,1000	0,083	0,084
0,0500	$[NaCl] = 0{,}1000$	0,2000	0,092	0,090
0,0500	$[NaJ] = 0{,}1000$	0,2000	0,092	0,090

[1] L. c. Hastighetskonstanterna äro här omräknade med tiden i timmar.
[2] L. c.

Tabell 11.

a	b		[ba⁻]	C	$0{,}220\,[\mathrm{ba}^-]^{0{,}2}$
0,0250	0,0250		0,0500	0,120	0,121
0,0500	0,0500		0,1000	0,140	0,139
0,0333	0,0667		0,1000	0,139	0,139
0,0667	0,0333		0,1000	0,139	0,139
0,0500	0,0500	[baCl] = 0,1000	0,2000	0,160	0,159

Jodättiksyrans sönderdelning vid närvaro av silvernitrat.

Vid hydrolys av klor- och bromättiksyrorna har H. EULER[1] funnit, att halogenavspjälkningen i hög grad påskyndas av silversalter. I neutral lösning försiggår omsättningen hastigast, under det densamma förlöper desto långsammare, ju surare blandningen är, varjämte klorättiksyreetylestern sönderdelas långsammare än den fria syran. Liknande resultat har G. SENTER[2] erhållit vid försök med enklare bromsubstituerade syror, varjämte han emellertid också anser sig ha konstaterat, att kolloidalt löst bromsilver katalytiskt påskyndar reaktionen. Denna formuleras av EULER:

$$HOCOCH_2Cl + AgNO_3 + H_2O =$$
$$= HOCOCH_2OH + AgCl + HNO_3,$$

och i överensstämmelse härmed ha mätningarna ganska väl kunnat representeras av den bimolekulära tidsekvationen. Ett svagt avtagande av hastighetskoefficienten med stigande omsättning gör sig dock märkbart, men förklaras av, att den under reaktionens gång uppkommande salpetersyran minskar reaktionshastigheten. SENTER's mätningar kunna endast i vissa fall återges av formeln för en bimolekular reaktion, vilket dock denne då anser bero på inbördes kompensation av de två varandra motsatta inflytandena från de båda reaktionsprodukterna salpetersyra och bromsilver. I varje fall anser emellertid också denne författare, att i vattenlösning oxisyra är den direkt fattbara produkten av själva tidsreaktionen. För övrigt ha utom

[1] Ber. *39*, 2726 (1906).
[2] Journ. chem. Soc. *97*, 346 (1910), *99*, 95 och 1049 (1911).

EULER och SENTER[1] även E. BIILMANN,[2] J. GADAMER[3] m. fl. yttrat sig över orsaken till den stora reaktionshastigheten hos haloidestrar vid närvaro av silversalter och jämväl diskuterat de tänkbara reaktionsmekanismerna med hänsyn till stereokemiska förhållanden.

Enligt försök av förf.[4] påskyndar silversalt i hög grad omsättningen också vid den intramolekulara haloidsaltavspjälkningen ur jodbärnstensyrat eller itabrompyrovinsyrat salt under uppkomst av motsvarande lakton, och som det dessutom från olika håll är bekant, att silversalter kunna reagera ej blott med annan hastighet, utan även med annat steriskt eller t. o. m. konstitutivt resultat, än som är fallet vid omsättning med motsvarande alkalisalt, så har det synts mig av intresse att också underkasta jodättiksyrans sönderdelning vid närvaro av silvernitrat ett närmare studium. För bestämmande av hastighetsförhållandena härvidlag förfors på så sätt, att silvernitratlösning i beräknad mängd sattes till förvärmd lösning av jodättiksyra eller jodacetat, varefter, sedan önskad tid förflutit, den utfällda silverjodiden avsögs i GOOCH-digel, tvättades, torkades och vägdes. Då avsugningen ej kunde göras ögonblickligt, har minsta tiden, för vilken på en procent när säkra resultat kunnat erhållas, uppgått till en halv timme.[5] En sammanställning av de erhållna resultaten visar tabell 12, där HJs betecknar jodättiksyra och övriga uttrycks betydelse utan vidare torde förstås.

En granskning av tabell 12 ger till en början vid handen, att sönderdelningen går desto långsammare, ju surare lösningen är. I från början neutral lösning ökas reaktionshastigheten med utgångskoncentrationen (nummer 1 och 5, nummer 2 och 6 samt nummer 3 och 7 inbördes jämförda). Ändras jodacetatets eller silvernitratets koncentration, så förorsakar en ökning av det förra saltets mängd en långt större tillväxt i silverjodidbildningens hastighet, än som är fallet med det senare (n:o 1, 2 och 3 samt n:o 5, 6 och 7). Vidare är det anmärkningsvärt, att bariumjodacetat åtminstone vid mitten av omsättningen reagerar

[1] Hos dessa författare finner man äldre litteratur på området citerad.

[2] Lieb. Ann. *388*, 338 (1912).

[3] Journ. prakt. Chem. [2] *87*, 344 (1913).

[4] Svensk Kemisk Tidskrift XXX, 202 (1918).

[5] I motsats till SENTER's erfarenheter vid vissa bromsubstituerade syror har jag här fått samma resultat med ett å två dygn gamla som med nyss beredda lösningar.

Tabell 12.

Serie nummer	Lösningarnas sammansättning		T =	0,5	1	2	4	8	20	24	50
1	[NaJs] = 0,0500	[$AgNO_3$] = 0,0250	% AgJ =	96,7	93,2	—	—	—	—	—	—
2	» 0,0250	» 0,0500	»	67,6	74,4	75,6	82,8	89,2	—	95,2	—
3	» 0,0250	» 0,0250	»	56,8	60,0	61,4	67,6	74,4	87,2	—	—
4	[baJs] = 0,0250	» 0,0250	»	52,4	55,2	59,2	68,3	74,0	85,8	—	—
5	[NaJs] = 0,0250	» 0,0125	»	70,9	78,2	—	90,65	—	—	—	—
6	» 0,0125	» 0,0250	»	54,2	58,2	65,0	71,7	79,7	87,2	—	—
7	» 0,0125	» 0,0125	»	30,0	38,4	44,0	60,0	68,8	—	83,2	—
8	[HJs] = [$AgNO_3$] = 0,0250		»	—	—	21,7	34,3	38,2	60,4	—	72,0
9	[HJs] = [$AgNO_3$] = [HNO_3] = 0,0250		»	—	—	—	13,0	—	46,8	—	67,6

något långsammare än motsvarande natriumsalt, samt att i de serier, där något så när fullständiga mätningar kunnat utföras, reaktionshastigheten tyckes gå genom ett minimum vid 50 à 60 % omsättning. I själva verket visar sig vid grafisk representering

av siffrorna, att varje kurva, som motsvarar en mätningsserie, är sammansatt av två olika delar, av vilka den första visar ett mycket brant förlopp. För att få något mer inblick i förhållandena gjordes följande försök att bestämma syreproduktionen i jämförelse med jodsilverbildningen.

Försök 1. 45,64 ccm av en i avseende på bariumjodacetat och silvernitrat 0,0250-normal lösning försattes efter en halv timme vid 25°,0 med 2,00 ccm 0,285-n. klornatriumlösning. Efter en timme frånfiltrerades utfallt haloidsilver, varpå 40,00 ccm av filtratet till neutralisering förbrukade 0,26 ccm 0,1141-n. baryt, motsvarande att 3,0 % av hela den möjliga mängden syra bildats, under det motsvarande tal för jodsilvret enligt serie 4, tabell 12, är 52,4 %.

Försök 2. Som föregående försök, men tiden 20 timmar och tillsatta koksaltlösningen 0,095-normal. 40,00 ccm filtrat förbrukade 1,37 ccm 0,1141-n. baryt, varav syretillväxten 16,3 %, under det förut 85,8 % jodsilver befunnits utfallt.

Försök 3. 44,28 ccm i avseende på jodättiksyra samt silvernitrat 0,0250 normal lösning försattes efter 20 timmar vid 25°,0 med 0,70 ccm 1,035-n. NaCl och filtrerades. 40,00 ccm av filtratet förbrukade till neutralisering 11,26 ccm 0,1108-n. baryt, varav syreproduktionen beräknas till 26,8 %, under det, serie 8, tabell 12, utfallt jodsilver under samma förhållanden uppgår till 60,4 %.

Silverjodiden bildas alltså betydligt hastigare än glykolsyran, vilket till en början kan bero på bildning av jodacetylglykolsyra, men som skillnaden i jodid- och syreproduktion enligt försök 2 t. o m. kan uppgå till väsentligt mer än 50 %, måste man också räkna med, att av jodacetylglykolsyran glykolid kan uppkomma. I någon mån stödes denna uppfattning av följande preparativa försök.

Försök 4. $^1/_{50}$ mol (= 3,7 g) jodättiksyra neutraliserades med 1-n. kali, varefter under loppet av en halv timme vid vanlig temperatur $^1/_{100}$ mol (= 9,1 ccm 1,09-n. lösning av) silvernitrat i småportioner tillsattes. Efter ytterligare en halv timme avsögs jodsilvret; filtratet surgjordes med svavelsyra och extraherades med eter. Efter frivillig avdunstning av etern återstod en färglös sirap, som över fosforsyreanhydrid övergick till en mjuk, vit massa.

0,2046 g substans förbrukade till neutralisering 8,33 ccm 0,1141-n. baryt. Efter upphettning på vattenbad till slutad för-

tvålning åtgingo 12,46 ccm av samma baryt, och därefter erhölls med silvernitrat 0,2076 g AgJ.

Härav beräknas: syreekvivalentvikten = 215,
förtvålningsekvivalenten = 144
och jodekvivalentvikten = 231,

under det motsvarande tal för jodacetylglykolsyran,

$$HOCOCH_2OCOCH_2J$$

äro 244, 122 och 244 respektive. Preparatet torde alltså huvudsakligen ha bestått av denna syra med något jodättiksyra och glykolid m. m. inblandade.

De *viktigaste* reaktioner, som leda till jodsilverbildningen, böra alltså representeras av formlerna

$$(1) \qquad 2\,\overset{-}{O}COCH_2J + \overset{+}{Ag} = \overset{-}{O}COCH_2OCOCH_2J + AgJ \text{ och}$$

$$(2) \qquad \overset{-}{O}COCH_2OCOCH_2J + \overset{+}{Ag} = O\begin{matrix} \diagup CO\text{———}CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2\text{—}CO \diagup \end{matrix}O + AgJ,$$

av vilka den första reaktionen i ej alltför utspädd lösning går med den största hastigheten. Som denna reaktion är bimolekular med avseende på jodacetatet, få de ovan påpekade egendomligheterna vid ändring av koncentrationsförhållandena sin förklaring, liksom också[1] den på visst stadium av omsättningen mindre reaktionshastigheten vid användning av bariumsalt i stället för natriumsalt blir begriplig.

Naturligtvis kan också en direkt glykolsyrebildning enligt

$$\overset{-}{O}COCH_2J + \overset{+}{Ag} + H_2O = \overset{-}{O}COCH_2OH + \overset{+}{H} + AgJ$$

tänkas spela in, varjämte andra estersyror än jodacetylglykolsyran kunna uppkomma av jodacetat och i reaktionslösningen närvarande eller uppkommande anjoner av annat slag. Lika-

[1] Se B. HOLMBERG, Zeitschr. f. physik. Chem. *84*, 470 (1913).

ledes bör ihågkommas, att ej blott joner utan också odissocierade molekyler kunna deltaga i omsättningarna, varför ett alla möjliga reaktioner representerande formelschema skulle bli mycket vidlyftigt.

Stockholm, Tekniska Högskolan, december 1918.

Tryckt den 4 februari 1919.

Uppsala 1919. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 5. N:o 12.

Komplekse organiske Kviksølv-forbindelser.

Af

EINAR BIILMANN.

Med en Figur i Teksten.

1. K. A. HOFFMANN og jeg selv har fremstillet en stor Række organiske Kviksølvforbindelser, hvori Kviksølvet maa antages at være bundet til Kulstof. De paagældende Stoffer dannes ved Indvirkning af Kviksølvsalte paa visse organiske Forbindelser, enten idet Stoffer som Malonsyren og Derivater heraf ombytter Metylengruppens Brintatomer med Kviksølv, saa at CH_2-Gruppen altsaa overfor Kviksølv optræder som en Syregruppe, eller idet Ólefiner og Olefinderivater ved Behandling med vandige Opløsninger af Merkurisalte adderer Hydroksyl til det ene af dobbeltbundne Kulstofatomer og —Hg X (X er en Syrerest) eller Iongruppen $—Hg^+$ til det andet dobbeltbundne Kulstofatom. Af Malonsyre og Merkurisulfat dannes saaledes Forbindelsen $\begin{matrix} Hg & CO_2 \\ > C < & \\ Hg & CO_2 \end{matrix}$, af Krotonsyre og Merkurisalte dannes $CH_3 . CHOH . CHHg . CO_2$, og en Mængde Olefinderivater forholder sig paa analog Maade. Malonsyre optræder altsaa overfor Kviksølv som en firebasisk Syre, Krotonsyre som en

tobasisk Syre, neutrale Olefinderivater som enbasiske Syrer. Endelig har SCHRAUTH, SCHOELLER og STRUENSEE[1] vist, at naar Reaktionerne foretages ikke i vandig, men i metylalkoholisk eller ætylalkoholisk Opløsning adderes ikke Hydroksyl-OH, men Metoksyl-OCH_3 eller Ætoksyl-OC_2H_5.

De Forbindelser, der dannes af Olefinerne, udmærker sig ofte ved en overordentlig stor Bestandighed ogsaa overfor Ioner, der forbinder sig meget komplekst med Kviksølv, altsaa Halogen- og Cyanioner, og de organiske Kviksølvforbindelser synes desto bestandigere, jo mindre elektronegative Grupper de indeholder, og jo større disse Gruppers Afstand fra Dobbeltbindingen er. Saaledes kan flere af de paagældende Stoffer behandles med Bromkalium, Jodkalium og Cyankalium, uden at Kviksølvets Forbindelse med Kulstof opløses, og ved Behandling med Natriumhydroksyd opløses de uden Udskillelse af Merkurioksyd. De viser sig herved som meget komplekse Stoffer, og ligesom ved de uorganiske Forbindelser er det hos Merkuriforbindelserne at Kompleksiteten optræder. Med Merkurosalte dannes derimod ikke komplekse Forbindelser, men i nogle Tilfælde spaltes Merkurosalte, f. Eks. ved Tilsætning af Allylalkohol eller Akrylsyre, under Dannelse af metallisk Kviksølv og komplekse organiske Merkuriforbindelser. Sammen med Frk. AGNES HOFF[2] har jeg ad elektrometrisk Vej bestemt Merkuriionkoncentrationerne i Blandinger af svovlsure Opløsninger af Merkurisulfat og forskellige Olefinderivater. Til Orientering anføres, at i Opløsninger, der er $\frac{1}{160}$ molære m. H. t. kompleks Forbindelse og til Overskud af Olefinderivat og ca. 0,5 normale m. H. t. fri Svovlsyre fandtes følgende Merkuriionkoncentrationer $[Hg^{++}]$ ved 25° C.:

Allyleddikesyre	$[Hg^{++}] = 10^{-9,29}$
Allylalkohol	$10^{-8,40}$
Krotonsyre	$10^{-5,01}$
Maleinsyre	$10^{-3,79}$

Da Ligevægtskonstanten K efter Reaktionsligningen $R.CH:CH_2 + Hg^{++} + H_2O \rightleftarrows R.CHOH.CH_2Hg^+ + H^+$ beregnes af Udtrykket

[1] Ber. d. deutschen chemischen Gesellschaft **44**, 1048, 1911.
[2] Rec. des trav. chim. d. P.-B et de la Belgique **34**, 289, 1917.

$$K = \frac{[R \,.\, CHOH \,.\, CH_2Hg^+] \times [H^+]}{[RCH : CH_2] \times [Hg^{++}]},$$

bliver Merkuriionkoncentrationerne, som allerede i 0,5-normal svovlsur Opløsning i nogle Tilfælde er meget smaa, uhyre smaa, naar Opløsningerne er neutrale eller endog basiske, og derved forklares, at disse Kviksølvforbindelser ofte ikke eller kun langsomt sønderdeles af Kaliumbromid eller Kaliumjodid, endskønt Merkuriionkoncentrationerne i Opløsningen af Merkuribromid i Kaliumbromid eller Merkurijodid i Kaliumjodid har Størrelsesordenen 10^{-25}, resp. 10^{-30}.

2. Da de fundne Merkuriionkoncentrationer syntes at aabne Mulighed for en elektrometrisk Titrering af Olefinderivaternes Kulstofdobbeltbinding, har jeg nu sammen med Frk. KARIN THAULOW underkastet disse Forhold en Undersøgelse. Ved denne anvendtes som Olefinderivat Allylalkohol[1] og som Kviksølvsalt Merkuriacetat.

Merkuriacetatopløsningen var 0,1 molær; 25 cm³ af den gav i tre Analyser 0,5855, 0,5855 og 0,5880 g HgS, svarende til 0,1006, 0,1006 og 0,1010 molær. Den var desuden 0,0985 molær med Hensyn til fri Eddikesyre.

Allylalkoholopløsningen var bestemt ved Titrering med 0,0527 normal Bromvand (+ KBr), der tilsattes i et Overskud, som efter Tilsætning af Kaliumjodid titreredes tilbage med Thiosulfat.

10 cm³ Allylalkohol brugte 37,41 cm³ Bromvand.
10^{11} » » 37,36 » »

Allylalkoholen er herefter 0,0986, resp. 0,0984 molær.

Den elektrometriske Undersøgelse udførtes paa den Maade, at der i et Bægerglas, hvis Bund var dækket med Kviksølv, hvori var anbragt en Platinelektrode, afpipetteredes 20 cm³ af Allylalkoholopløsningen. Af dette og en 0,1 normal Kalomelelektrode dannedes et Element. Der tilsattes nu fra en Burette Merkuriacetatopløsning, 1 cm³ ad Gangen, og Spændingen maaltes imod en kendt Spænding ved Hjælp af et Kompensations-

[1] Dennes komplekse Kviksølvforbindelse dannes af 1 Mol. Allylalkohol og 1 Mol. Merkurisalt. De Forbindelser, man har kunnet isolere, er Anhydrider $C_3H_5OHg\ X$ eller muligvis $(C_3H_5OHg\ X)_2$, men dette er uden Betydning i den foreliggende Sammenhæng.

apparat og et Galvanometer. Derved fandtes, at Spændingsspringet indtraadte, naar der var tilsat mellem 19 og 20 cm^3 Merkuriacetatopløsning.

Til nøjagtig Bestemmelse af Kurvens Form undersøgtes derefter en Række Elementer af lignende Bygning som det nylig beskrevne, idet Opløsninger af de nedenfor angivne Sammensætninger anbragtes i en Række Reagensglas, hvis Bund var dækket med Kviksølv, hvori en Platinelektrode var anbragt, og som kombineredes til et Element med 0,1-normal Kalomelelektroden.

π_1 angiver Spændingen i Millivolt nogle Timer efter, at Blandingerne er bragt i Berøring med Kviksølvet, π_2 Spændingen nogle Timer senere, π_3 endelig de Spændiger, som fandtes i de samme Blandinger næste Dag.

Til 20 cm^3 Allylalkohol var sat nedenstaaende Mængder Vand og Merkuriacetat:

cm^3 H_2O	cm^3 $(CH_3CO_2)_2Hg$	π_1	π_2	π_3
25,0	5,0	225	231	220
15,0	15,0	224	228	228
14,0	16,0	228	228	229
13,0	17,0	239	237	235
12,0	18,0	235	235	235
11,5	18,5	230	235	237
11,0	19,0	244	244	247
10,8	19,2	244	247	247
10,6	19,4	252	252	253
10,4	19,6	264	263	283
10,2	19,8	308	309	308
10,0	20,0	324	325	326
9,0	21,0	337	338	338
5,0	25,0	344	347	344

Af disse Maalinger bestemtes Kurven, idet Spændigerne π_2 och π_3 benyttedes; i Figuren er π_2 betegnet med et Kryds, π_3 med en lille Kreds. Af Kurvens Form fremgaar det, at der til 20 cm^3 Allylalkohol svarer mellem 19,6 og 19.8 Merkuriacetat, medens der efter Opløsningens kvantitative Sammensætning beregnes 19,7 cm^3. Overensstemmelsen er altsaa særdeles god.

3. Vi har dernæst prøvet at bestemme Dobbeltbindingen i Allylalkohol ved en anden Anvendelse af dens Forhold til

Merkuriioner. Princippet var her følgende. Hvis man til en sur Opløsning af Merkuriacetat sætter Kaliumbromid i Overskud, da dannes der Kaliumacetat og Kaliummerkuribromid, og i denne Opløsning kan den overskydende fri Eddikesyre titreres med en Base. Vi fandt saaledes, at 20 cm^3 af Merkuriacetatopløsningen efter Tilsætning af Kaliumbromid neutraliserede 19,70

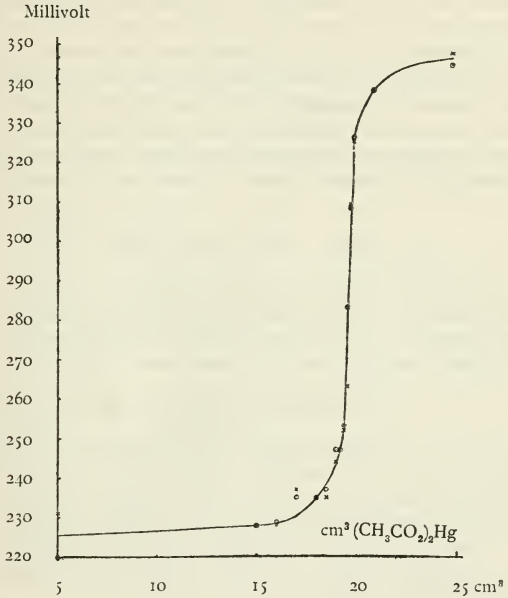


Fig. 1.

cm^3 0,1 n Baryt og altsaa m. H. t. fri Syre var 0,0985 normal. Indikatoren var her og i det følgende *Fenolftalein*.

Hvis man derimod til Merkuriacetatopløsningen sætter Allylalkohol, da reagerer denne som en enbasisk Syre overfor Merkurisaltet og vedbliver hermed ogsaa efter Tilsætning af Kaliumbromid. Reaktionen bliver

$$C_3H_5OH + Hg(CH_3CO_2)_2 = C_3H_5OHg(CH_3CO_2) + CH_3COOH$$

og $$C_3H_5OHg(CH_3CO_2) + KBr = C_3H_5OHgBr + CH_3COOK.$$

Der frigøres altsaa 1 Ækvivalent Syre for hvert Molekyle Allylalkohol. Til 10 cm^3 af Allylalkoholopløsningen sattes nu 20 cm^3 af Merkuriacetatopløsningen og derpaa Kaliumbromid. Til Neutralisation brugtes da 29,39 cm^3 0,1 normal Baryt. 10 cm^3 Allylalkoholopløsning er altsaa ækvivalent med $(29{,}39 - 19{,}70) = 9{,}69$ cm^3 0,1 normal Baryt. Den er herefter 0,0969 molær, medens den efter Titreringen med Bromvand (se ovenfor) er 0,0986 molær.

Forinden vi forlader Allylalkoholen, skal det endnu omtales, at man ogsaa kan anvende Dannelsen af den komplekse Kviksølvforbindelse til kvantitativ Bestemmelse af Kviksølv. Dette beror paa, at den komplekse Base C_3H_5OHgOH er saa svag, at den reagerer neutralt med Fenolftalein; men dens Kviksølv vil med Kaliumbromid frigøre 1 Ækvivalent Kaliumhydroksyd, idet

$$C_3H_5OHgOH + KBr = C_3H_5OHgBr + KOH.$$

De nedenfor anførte Kviksølvbestemmelser udførtes da paa den Maade, at afvejede Mængder Kviksølvilte opløstes i vekslende Mængder ca. 5 normal Svovlsyre eller Salpetersyre. Opløsningerne fortyndendes med kulsyrefrit Vand, der tilsattes et Par cm^3 Allylalkohol, lidt Fenolftalein og derpaa $\frac{n}{5}$ Natriumhydroksyd til basisk Reaktion. Blandingen blev derpaa neutraliseret med 0,2002 normal Svovlsyre. Der tilsattes endelig 5 g Kaliumbromid, og medens dette opløstes ved Omrystning, var Kolben lukket med en Prop for at hindre Adgang af Kulsyre, idet Opløsningen ved Kaliumbromidets Indvirkning paa den komplekse Base atter bliver basisk. Den frigjorte Basemængde titreredes med 0,2002 normal Svovlsyre.

Da det anvendte Kviksølvilte fandtes at efterlade en ganske ringe Glødningsrest, bestemtes dennes Mængde. 1,0006 g HgO efterlod 0,0009 g Glødningsrest. Ved Siden af selve de afvejede Mængder Kviksølvilte er derfor anført de i Overensstemmelse hermed korrigerede Mængder

g HgO afvejet	g HgO korrigeret	H_2SO_4 cm^3	g HgO fundet	Differens	p
0,6781	0,6775	15,61	0,6768	0,0007	1/971
0,6509	0,6503	15,02	0,6513	0,0010	1/650
0,5728	0,5723	13,22	0,5732	0,0009	7/636
0,6466	0,6460	14,90	0,6461	0,0001	1/6460

Afvigelser fra den korrigerede Mængde HgO er, som Tallene viser, meget smaa, og Forholdet mellem Differenserne og den hele Mængde Kviksølvilte, der er anførte i sidste Kolonne under p, viser ligeledes en Nøjagtighed ved denne Titrering af Kviksølv, som er overordentlig stor. Af Betydning for Opnaaelsen af denne Nøjagtighed er det naturligvis, at der ikke titreres fra neutral eller endog basisk til sur Reaktion, men at man her titrerer en Opløsning, som netop er gjort sur med Titrersyren, derpaa gør den basisk ved Tilsætning af det neutrale Kaliumbromid og nu titrerer til sur Reaktion. Selve Titreringsfejlen bliver derfor ikke Summen af, men Differensen mellem de Fejl, der er begaaede ved de to Tilsætninger af Syre til sur Reaktion.

Hvis man ikke under Behandlingen med Kaliumbromid holder Kolben lukket, eller hvis man titrerer for langsomt, saa at Kulsyre kan faa Tid til at optages i Vædsken, bliver Fejlen i Reglen betydelig større.

Vi mente en Tid lang under vort Arbejde med denne Titrering, at den beroede paa, at Kviksølvatomet dannede Kompleksforbindelse med 2 Molekyler Allylalkohol i basisk Vædske, og at denne Forbindelse delvis sønderdeltes af Kaliumbromid. Da man imidlertid faar samme Resultat ved Anvendelse af $1\frac{1}{2}$ Mol Allylalkohol som ved Anvendelse af større Overskud af Allylalkohol, er den Antagelse ubegrundet.

Forudsætning for denne Metodes Anvendelse er, at Opløsningerne ikke indeholder Halogenioner. Som Anker imod Metoden skal vi fremhæve, at man kun anvender et Ækvivalent Syre for hvert divalent Kviksølvatom, og at en sikker Iagttagelse af Omslaget ved den første Neutralisation kræver nogen Øvelse. Ingen af disse to Fejl klæber ved en anden, endnu simplere Titreringsmetode, som vi skal omtale i Slutningen af Afhandlingen.

4. Den store Kompleksitetsgrad, som er Betingelsen for Dobbeltbindingens Bestemmelse ad de her anførte Veje, genfindes ikke hos alle Olefinderivaternes Kviksølvforbindelser. Ganske vist udfældes der ikke Merkurioksyd, naar Blandingen af Merkuriacetatopløsning med Overskud af Krotonsyre eller Maleinsyre eller af Merkurisulfatopløsning med Overskud af Krotonsyre gøres basiske ved Tilsætning af Natriumhydroksyd. Men Fraspaltningen af Kviksølv fra de her dannede komplekse Forbindelser ved Tilsætning af Kaliumbromid begynder allerede i den basiske Opløsning. Og Blandinger af Merkurisulfatopløs-

ning med Overskud af Maleinsyre udskiller under Neutralisationen med Natriumhydroksyd det tungtopløselige basiske Merkurisulfat, der med mere Natriumhydroksyd omdannes til Merkurioksyd, hvorved Kviksølvet for en Del unddrages Indvirkningen af Maleinsyren.

Maalinger, som vi har udført, har endvidere vist, at disse to Syrers Kviksølvforbindelser er ikke tilstrækkelig komplekse til, at deres Dobbeltbinding kan bestemmes ad elektrometrisk Vej. Maalingen af Merkuriionkoncentrationer i Opløsninger af disse Syrer og Merkurisalte maa ikke udføres i Elementer, der indeholder disse Opløsninger og metallisk Kviksølv, men idet Elektroden dannes af Platin, fast Merkurosulfat og den undersøgte Opløsning mættet med Merkurosulfat.[1] Her skal derfor kun anføres Resultatet af en enkelt Maalingsrække, som vi udførte med Blandinger af 10 cm³ 0,099 n. Krotonsyre, varierede Mængde af 1-normal Svovlsyre og en Opløsning af 0,1 Mol HgO i 1-normal Svovlsyre. Blandingerne, der alle var ca. 0,5 normale m. H. t. Sulfation, henstod nogle Timer med Merkurosulfat, inden de paa den antydede Maade forenedes med en 0,1-normal Kalomelelektrode til et Element, idet de to Elektroder var forbundne ved Hjælp af 0,5-normal Svovlsyre. Elektroden med den komplekse Forbindelse var som ventet positiv i Forhold til Kalomelelektroden. Maalingerne er gengivne i nedenstaaende Tabel.

cm³ Krotonsyre	cm³ HgO i H_2SO_4	cm³ H_2SO_4	Millivolt	Diff.
10	2	8	342	26
»	4	6	368	19
»	6	4	387	22
»	8	2	409	14
»	9	1	423	24
»	10	0	447	

Som det ses, er den sidste Differens ved 1 Kubikcentimeters Forøgelse af Merkurisulfatmængden omtrent dobbelt saa stor som i de øvrige Tilfælde beregnet for 1 cm³. Men Spændingsspringet er for lille til at kunne anvendes til kvantitativ Bestemmelse af Dobbeltbindingen. Ved Anvendelse af Merkuriacetat er Forholdet vel noget gunstigere, men heller ikke her bliver en kvantitativ Bestemmelse tilstrækkelig nøjagtig.

[1] Biilmann og Hoff, l. c.

I Modsætning til disse to Syrer viste Allokanelsyrens Kviksølvforbindelse sig saa kompleks, at det var muligt at titrere Dobbeltbindingen her paa lignende Maade som ved Allylalkohol.

Til 0,1232 g Allokanelsyre i varm, vandig Opløsning blev sat 30 cm³ af Merkuriacetatopløsningen, lidt Fenolftalein og derpaa $\frac{n}{5}$ Natriumhydroksyd til stærkt basisk Reaktion, nemlig 51,90 cm³. Derefter tilsattes 10 g Kaliumbromid. Kolben lukkedes med en Prop, og Blandingen rystedes, indtil den var fuldstændig klar. Den basiske Opløsning titreredes tilbage med 28,90 cm³ $\frac{n}{5}$ Svovlsyre. Ialt er da brugt 51,90 — 28,90 = 23,00 cm³ $\frac{n}{5}$ Natriumhydroksyd.

Til de 0,1232 g Allokanelsyre svarer 4,15 cm³ $\frac{n}{5}$ Base, til den fri Eddikesyre i Kviksølvopløsningen svarer 14,78 cm³, ialt 18,93 cm³. Det overskydende Forbrug af Natriumhydroksyd, 23,00 — 18,93 = 4,07 cm³, foraarsages ved, at Allokanelsyren under Dannelsen af en kompleks Kviksølvforbindelse kommer til at virke som tobasisk Syre og herved bruger yderligere 4,15 cm³ $\frac{n}{5}$ Base, et Tal, der stemmer godt med det fundne: 4,07.

Ved Forsøg med almindelig Kanelsyre viste det sig mod Forventning efter Resultaterne fra tidligere Undersøgelser, at ogsaa Kanelsyren under disse Betingelser synes at binde Kviksølvet komplekst. Dens Forhold i denne Henseende er nu Genstand for en nøjere Undersøgelse.

---

5. Som anført kan Kviksølv bestemmes paa en simplere Maade end den ovenfor angivne og uden Anvendelse af Allylalkohol. Metoden beror paa, at fældet Merkurioksyd reagerer neutralt overfor Fenolftalein, men med Kaliumjodid danner Kaliumhydroksyd og Kaliumkviksølvjodid.

Paa Grundlag af den sidste Reaktion har INCZE[1] foreslaaet Merkurioksyd anvendt som Urtiterstof ved Indstilling af Syrer og vist, at Merkurioksydet, saavel det røde som det gule, let

[1] Z. analyt. Chemie **56**, 177, 1917.

faas meget rent og i øvrigt har en Række Egenskaber, som kan gøre det egnet til denne Anvendelse. Indstillingen sker da paa den Maade, at det afvejede Merkurioksyd opløses i en vandig Kaliumjodidopløsning, og det frigjorte Kaliumhydroksyd titreres med den Syre, hvis Styrke man vil bestemme. Da det dannede Kaliumhydroksyd er kulsyrefrit, er Fremgangsmaaden overordentlig simpel, og INCZE finder, idet denne Fremgangsmaade prøves overfor Saltsyre, Værdier, der stemme udmærket med de Tal, som faas, naar Saltsyrens Styrke bestemmes gravimetrisk ved Fældning med Sølvnitrat.

For at kontrollere Metoden har vi anvendt den overfor en Svovlsyre, der var indstillet overfor Natriumoksalat, og som i tre Analyser fandtes at være 0,2000, 0,2009 og 0,1997 normal. Der regnes i det følgende med Middeltallet heraf, altsaa 0,2002. Det anvendte røde Kviksølvilte, et Præparat fra MERCK, gav som tidligere anført, en ringe Glødningsrest, nemlig 0,0009 g i 1,0006 g. Som de tidligere er ogsaa de følgende Vægtmængder HgO korrigerede herfor.

g HgO		cm^3	g HgO	Diff.
afvejet	korrigeret	H_2SO_4	fundet	
0,5906	0,5901	27,20	0,5897	0,0004
0,5382	0,5377	24,80	0,5377	0,0000
0,6459	0,6453	29,69	0,6437	0,0016

Benyttes disse Bestemmelser til Beregning af Svovlsyrens Titer, findes for denne 0,2003, 0,2002 og 0,2007, altsaa tre Værdier i ganske samme Interval som fundet ved Hjælp af Natriumoksalat. Kviksølvtitreringen beror nu som anført paa, at Merkurioksyd er neutralt overfor Fenolftalein; hvis man derfor titrerer en sur Opløsning af et Merkurisalt med Natriumhydroksyd, da titreres al den Syre med, som er bundet til Kviksølv. Af Hensyn til eventuel Udfældning af basiske Salte tilsættes bedst et rigeligt Overskud af Basen, og man gaar tilbage med den Syre, der skal anvendes ved Titreringen, og tilsætter saa meget af denne, at Fenolftaleinets røde Farve netop forsvinder. Omslaget iagttages meget skarpt ogsaa i Nærværelse af det gule Merkurioksyd, som er udfældet i Vædsken. Til den saaledes neutraliserede Vædske sættes Kaliumjodid, ca. 5 g, og herved opløses det udfældede Merkurioksyd under Dannelse af en ækvivalent Mængde Kaliumhydroksyd. Først nu begynder den

egentlige Titrering af Kviksølvet, saa at der ikke er Grund til at aflæse Natriumhydroksydmængden eller anvende en indstillet Base, hvis ikke ogsaa den samlede Syre skal bestemmes. Idet man titrerer, til den røde Farve af Fenolftaleinet paany forsvinder, bliver Fejlen atter her Differensen mellem to Fejl. Under Behandlingen med Kaliumjodid bør Kolben være lukket med en Prop.

Bestemmelserne udførtes i Opløsningen af afvejede Mængder Merkurioksyd i fortyndet Salpetersyre eller Svovlsyre. Opløsningerne var fortyndede med kulsyrefrit Vand. Svovlsyren, hvormed der titreredes, var $0{,}2002$-normal.

Titreringer i Nitratopløsninger:

g HgO afvejet	g HgO korrigeret	H_2SO_4 cm³	g HgO fundet	Differens	p
0,3551	0,3548	16,38	0,3551	0,0003	1/1183
0,6142	0,6137	28,38	0,6153	0,0016	1/384
0,4978	0,4974	22,95	0,4976	0,0002	1/2187

Titreringer i Sulfatopløsninger:

0,5840	0,5835	26,95	0,5843	0,0007	1/834
0,5031	0,5027	23,20	0,5030	0,0003	1/1676

For at opnaa denne høje Grad af Nøjagtighed er det ganske nødvendigt at beskytte de basiske Opløsninger mod Adgang af Kulsyre. Gøres dette ikke, kommer man, som vi ved talrige Analyser har erfaret, let til Værdier, der afviger fra de rigtige med mere end $\frac{1}{200}$. Og Betingelsen for at faa skarpe Omslag ved Titreringerne er, at saavel Natriumhydroksydet som Svovlsyren er kulsyre- og halogenfrie.

Universitetets kemiske Laboratorium, København, November 1918.

Tryckt den 11 februari 1919.

Uppsala 1919. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT.
BAND 5. N:o 13.

Solarkonstantens bestämning.

Av

GUSTAF GRANQVIST.

Med en figur i texten.

De första undersökningarna över solstrålningens föränderlighet synas hava blivit utförda av G. MÜLLER, som under åren 1877—1891 anställt fotometriska mätningar i Potsdam över ljusstyrkan hos planeterna Mars, Jupiter, Saturnus och Uranus. Under förutsättning att planeternas reflexionsförmåga är konstant, böra naturligtvis variationer i solstrålningens intensitet åtföljas av samma variationer i planeternas ljusstyrka. G. MÜLLER[1] fann, att ljusstyrkan hos samtliga ovan nämnda planeter tilltog från slutet av 70-talet till åren 1882 eller 1883 för att därefter långsamt avtaga. Variationen i ljusstyrka var omkring 14 % av medelstrålningen och maximum för ljusstyrka sammanföll ungefär med solfläcksmaximum, vilket inträffade 1884. Minimum för ljusstyrka sammanföll ungefär med solfläcksminima åren 1879 och 1890.

Till samma resultat har man kommit efter bearbetandet av de fotografiska bestämningar av ljusstyrkan hos planeten Jupiter, som blivit utförda av KING under åren 1901—1911 på Harvard-observatoriet. Emellertid måste anmärkas, att stora tvivel anförts bertäffande konstansen av reflexionsförmågan hos Jupiter.

[1] G. MÜLLER, Photometrie der Gestirne; Publ. des Astrophys. Observatoriums zu Potsdam, Bd 8.

I ett nytt läge kom frågan om solstrålningens föränderlighet, då LANGLEY[1] år 1904 visade, att de under hans ledning av ABBOT utförda bestämningarna av solarkonstanten under 1902 på Smithsonian astrophysical observatory visade hastiga variationer i solarkonstanten, vilka kunde uppgå till 10 % av solarkonstantens värde.

Efter LANGLEY's död har ABBOT tillsammans med sina medarbetare FOWLE och ALDRICH energiskt fortsatt dessa undersökningar. Bestämningar av solarkonstanten, utförda under åren 1905 till 1911 å det 1750 m höga Mount Wilson, visade plötsliga oregelbundna variationer i solens strålning, vilkas värden ligga mellan 2 och 10 % och äro i genomsnitt 7 %. Stundom kan i dessa variationer spåras en period av 7—10 dagar.

Två expeditioner, som utsändes till Mount Whitney och till Bassour i Algir, hava utfört mätningar av solarkonstanten, samtidigt som dylika gjordes å Mount Wilson. Då variationerna i stort sett på dessa tre ställen hava haft en parallell gång, har ABBOT härav dragit den slutsatsen, att orsaken till variationerna är att söka i solen själv.

Å fysiska institutionen i Uppsala hava sedan 1909 registreringar över energifördelningen i solspektrum utförts. Avsikten med dessa var från början endast att undersöka förändringen i atmosfärens absorptionsband. Sedan 1912 anordnades dessa registreringar så, att ur desamma även solarkonstanten skulle kunna bestämmas. Dessa observationer, vilka för närvarande äro under bearbetning, hava för åren 1912—1915, för vilka år beräkningen är slutförd, visat variationer i solarkonstanten uppgående till samma belopp som dem, vilka erhållits på Mount Wilson.

Observationerna på Mount Wilson äro emellertid publicerade endast till och med 1912 och för detta år endast för juni, juli och augusti. Under augusti 1912 kunde på grund av ogynnsamma meteorologiska förhållanden inga registreringar utföras i Uppsala, som kunde leda till beräkningar av solarkonstanten. För närvarande är det sålunda endast möjligt att jämföra med varandra de få observationer, som samtidigt äro utförda på Mount Wilson och i Uppsala under juni och juli 1912. Naturligtvis är detta antal allt för litet för att ur detsamma draga några säkra slutsatser. I stort sett, om än undantag finnas, har

[1] LANGLEY, Astrophys. Journ., Bd 19, sid. 305.

i Uppsala erhållits ett högt värde på solarkonstanten, då samtidigt ett dylikt erhållits på Mount Wilson och tvärtom.

Ett säkert konstaterande av att orsaken till de av ABBOT funna variationerna i solstrålningen verkligen ligger i solen själv och icke beror på möjliga fel i metoden, skulle vara av fundamental betydelse icke endast för klimatologien och meteorologien utan även av det skäl, att härigenom en periodicitet i solens strålning på 7 à 10 dagar blivit påvisad, för vilken varje teori saknas. Om detta bekräftas, måste sålunda solen, betraktad som fixstjärna av spektralkaraktären *G*, räknas bland de föränderliga stjärnornas klass. Möjligen skulle man då även kunna rycka ett steg närmare till förklaringen av orsaken till de variationer i de föränderliga stjärnornas ljusstyrka, som ej kunna förklaras genom antaganden, att stjärnan roterar, periodvis täckes av en svagare stjärna eller består av en dubbelstjärna, vilkens komponenter röra sig i starkt elliptiska banor.

Frånsett observationsfel, vilka skola behandlas längre ned, kan orsaken till de av Abbot funna variationerna i solarkonstanten ligga antingen däri, att den från solen utgående strålningen verkligen är föränderlig, eller ock däri att BOUGUER'ska exponantialformeln, vilken användes för att eliminera atmosfärens inflytande, icke gäller för densamma. Med säkerhet veta vi, att den gäller för atmosfärens lägre skikt. Om komplikationer t. ex. av den art, som K. ÅNGSTRÖM[1] funnit för strålningen genom gasblandningar, eller av andra arter uppträda i de högre tunnare atmosfäriska skikten, känna vi icke.

För ett säkert konstaterande av orsaken till variationen i solarkonstanten måste därför i första hand atmosfärens inflytande studeras. Detta kan tydligen icke slutgiltigt göras på endast ett eller ett par ställen. Härför fordras med nödvändighet, att bestämningar av solarkonstanten utföras på ett stort antal platser, fördelade så att de atmosfäriska förhållandena på desamma äro helt olika. Endast under den förutsättningen, att variationerna i solarkonstanten på alla dessa platser visa en parallel gång, torde man vara berättigad att draga den slutsatsen, att orsaken härtill ligger i solen själv och icke i okontrollerbara förändringar i atmosfären.

Uppsättandet av ett tillräckligt antal observatorier, varest absoluta bestämningar av solarkonstanten skulle utföras, synes

[1] K. ÅNGSTRÖM, Arkiv för mat., astr. och fysik, Bd 4, N:o 30, 1908.

mig å ena sidan åtminstone för närvarande vara omöjligt att realisera på grund av de stora kostnader, varje dylikt observatorium skulle draga. Å andra sidan vill jag framhålla, att även om ett stort antal sådana observatorier funnes, likväl en svårighet skulle kvarstå, som med säkerhet skulle leda därhän, att värdet på solarkonstanten på skilda observatorier blev ganska olika. Den svårighet, jag här åsyftar, är den noggranna bestämningen av de använda instrumentens absorptions- och reflexionskoefficienter. Särskildt absorptionskoefficienterna hos en spektrobolometer äro mycket svåra att bestämma och, då de dessutom äro mycket stora för den synliga och ultravioletta delen av solspektrum, är det antagligt, att, om man även på samma ställe skulle bestämma energifördelningen i solspektrum utanför atmosfärens gräns med tvenne helt olika spektrografer, olika energifördelning skulle erhållas. De två apparaterna skulle då giva olika värden på solarkonstanten.

Vill man alltså frigöra sig från de fel, som de svårbestämda absorptionskonstanterna i spektrobolometern införa, finnes ingen annan utväg än den att antaga en bestämd spektral energifördelning i solspektrum utanför atmosfärens gräns. Den beräknade solarkonstanten blir då beroende endast av de faktorer, som bestämma atmosfärens transmission, samt pyrheliometeravläsningarna. Skulle under sådana förhållanden samma solarkonstant och samma variationer i densamma erhållas på platser, hvarest de atmosfäriska förhållandena äro olika, torde man med bestämdhet kunna sluta, att solstrålningen är underkastad variationer, som hava sin orsak i solen själv.

Framhållas bör emellertid, att, om den antagna relativa energifördelningen är oriktig, detta väl har inflytande på solarkonstantens absoluta värde men ej, som vi nedan skola visa, på frågan, om solstrålningen är underkastad variationer.

Frågan om solstrålningens variation skulle då enklast kunna lösas på så sätt, att den relativa spektrala energifördelningen i solstrålningen utanför atmosfärens gräns bestämdes på ett eller två fullständigt utrustade observatorier, belägna på lämpliga platser. Denna spektrala energifördelning skulle sedan läggas som grund för beräkningen av solarkonstanterna på de övriga, sekundära stationerna, varest förutom pyrheliometerobservationer endast atmosfärens transmissionskoefficienter för den ultraröda och en del av den synliga delen av solspektrum skulle bestäm-

mas. Dessa senare bestämningar äro jämförelsevis enkla och fordra inga större instrumentella anordningar.

Solarkonstantens beräkning.

Den enda metod, som här kan komma i fråga för bestämning av solarkonstanten, är den, som LANGLEY 1904 föreslagit. Enligt denna metod registreras den spektrala energifördelningen i den solstrålning, som framkommer till jordens yta, då solen står olika högt över horisonten, d. v. s. då solstrålningen genomgått olika tjocka atmosfäriska skikt. Samtidigt med denna registrering bestämmes den totala solstrålningen vid jordytan medelst pyrheliometer.

Beräkningen av solarkonstanten kan däremot utföras på flera olika sätt. Enklast kommer man fram till målet, om man utför räkningarna på ett spektrum med konstant intensitet. Denna metod har med fördel användts vid beräkningen av observationerna i Uppsala. Den skulle även lämpligen kunna användas vid de ovan nämnda sekundära observatorierna och, då den ej är omnämnd i litteraturen, vill jag i korthet anföra huvuddragen av densamma.

I nedanstående fig. må A vara den registrerade energifördelningen, då solstrålningen genomgått ett atmosfäriskt skikt av tjockleken l_i. $\varkappa$ är en konstant, medelst vilken de uppmätta strålningsintensiteterna y'_i reduceras till gr. kal./cm² min. Om D är minimideviationen för den stråle, vilkens energi registreras vid x, så kunna vi sätta

$$D = D_0 + \rho x,$$

varest ρ är en konstant.

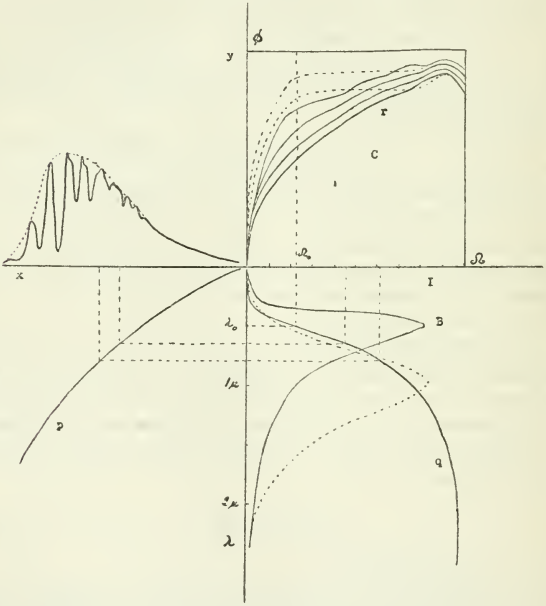
Över diagrammet är dragen en kurva, som tangerar dess toppar. Denna kurva skulle erhållas, om ingen selektiv absorption funnes i atmosfären. Denna kurvas ordinator beteckna vi med y_i. Om vidare b betecknar den bråkdel av den infallande energien, tillhörande ett visst x-värde, som genomgår spektrografen, så är

$$\rho\varkappa \int_0^\infty \frac{y'_i}{b} dx = P(l_i),$$

varest $P(l_i)$ är den samtidigt med registreringen på pyrheliometern avlästa totala strålningen.

Låt y_0 vara det y-värde, som skulle erhållas, om registreringen utfördes utanför atmosfärens gräns. Om vi hava rättighet att använda den BOUGUER'ska exponentialformeln på strålningen genom atmosfären, så är

$$y_1 = y_0 a_x^{l_1},\ y_2 = y_0 a_x^{l_2};\ \ldots\ y_i = y_0 a_x^{l_i}.$$



varest a_x äro atmosfärens transmissionskonstanter. Dessa kunna enklast bestämmas på grafisk väg genom att i ett diagram avsätta log y_i som ordinata och l_i som abskissa. Man vinner härigenom även den fördelen, att diagrammet giver en kontroll på observationernas tillförlitlighet. Skulle nämligen de i diagrammet avsatta observationerna ej ligga på en rät linje, har, som erfarenheten visat, de atmosfäriska förhållandena ändrat sig

så starkt mellan respektive registreringar, att dagens observationer ej kunna användas för beräkning av solarkonstanten. Av mätningarna på registreringsplåtarna erhållas alltså a_x.

Kurvan B i figuren angiver den antagna relativa energifördelningen i solspektrum utanför atmosfärens gräns. Koordinaterna här äro våglängden (λ) och den mot dem svarande relativa intensiteten (I). Vid Uppsala-observationernas beräkning har den energifördelning användts, som ABBOT funnit som medium för åren 1902—1910. C är spektrum av konstant intensitet gällande för denna spektrala energifördelning. För enkelhetens skull antaga vi, att detta spektrum är en kvadrat, vars sidor hava längden 1. Vi få då

$$\int_0^\infty I_0 d\lambda = \varkappa\rho \int_0^\infty \frac{y_0}{b}\, dx = \sigma \int_0^1 d\Omega = \sigma,$$

varest I_0 är strålningsintensiteten utanför atmosfärens gräns för våglängden λ samt σ den s. k. solarkonstanten.

Utefter ordinatan Φ avsätta vi intensiteterna i andra spektra. Abskissan Ω är en funktion av λ. Relationen mellan Ω och λ må angivas av kurvan q i figuren. Denna kurva kan erhållas genom uppmätning av lämpliga ytor på det diagram, som innehåller den antagna relativa energifördelningen. Om A och B beteckna tvenne konstanter, så hava vi nämligen

$$A\int_0^\infty I d\lambda = B;\quad A\int_0^\lambda I d\lambda = B\Omega,$$

alltså

$$\Omega = \frac{\int_0^\lambda I d\lambda}{\int_0^\infty I d\lambda}.$$

Relationen mellan x och λ, vilken relation utan svårighet kan antingen experimentellt bestämmas eller ock beräknas, om prismats och den använda optikens konstanter äro givna, må

angivas genom kurvan p. Vi kunna lätt erhålla de mot varje x svarande Ω genom en enkel transformation, på sätt som framgår av figuren. Vi känna alltså det till varje x hörande Ω.

I spektrum av konstant intensitet må kurvorna r_i, vilkas ordinator vi beteckna med Φ_i, angiva den spektrala energifördelningen hos den strålning, som genomgått de atmosfäriska skikten av tjockleken l_i under förutsättning, att ingen selektiv absorption finnes i atmosfären. Vi hava då

$$\rho \varkappa \frac{y_i}{b} dx = \sigma \Phi_i d\Omega$$

samt

$$\rho \varkappa \frac{y_0}{b} dx = \sigma d\Omega,$$

varur erhålles $\frac{y_i}{y_0} = \Phi_i$. Nu är $\frac{y_i}{y_0} = a_x^{l_i}$, alltså blir $\Phi_i = a_x^{l_i}$.

Kurvorna r_i svarande mot skikttjocklekarna l_i kunna således uppdragas i spektrum av konstant intensitet, om vi känna de mot varje x-värde d. v. s. mot varje Ω-värde svarande transmissionskonstanterna a_x.

Nu är

$$\gamma P(l_i) = \varkappa \rho \int_0^\infty \frac{y_i}{b} dx = \sigma \int_0^1 \Phi_i d\Omega = \sigma \int_0^1 a_x^{l_i} d\Omega,$$

varest $\gamma P(l_i)$ är den totala strålningen, om ingen selektiv absorption funnes. Alltså är

$$\sigma = \frac{\gamma P(l_i)}{\int_0^1 a_x^{l_i} d\Omega},$$

d. v. s. solarkonstanten är lika med förhållandet mellan den för den selektiva absorptionen korrigerade pyrheliometeravläsningen och den yta, som innesluter av r_i-kurvorna i spektrum av konstant intensitet, under förutsättning att detta spektrum har formen av en kvadrat, vars sidor hava längden 1.

För bestämningen av γ uppdela vi spektrum av konstant intensitet med linjer parallella med ordinatorna och på sådant avstånd $\Delta\Omega$ från varandra, att inom varje sådant område spektrografens absorptionskonstant b kan anses konstant. Å registreringsplåten uppdraga vi likaledes linjer parallella med ordinatorna och vid de x-värden, som svara mot de ovan anförda Ω-värdena. Låt x_n och x_{n+1} vara de x-värden som svara mot Ω lika med $n\Omega$ och $(n+1)\Delta\Omega$, så är förhållandet

$$\frac{\varkappa\varrho\int_{x_n}^{x_{n+1}}\frac{y_i}{b}dx \quad \int_{x_n}^{x_{n+1}}y_i'dx}{\varkappa\varrho\int_{x_n}^{x_{n+1}}\frac{y_i}{b}dx \quad \int_{x_n}^{x_{n+1}}y_i dx} =$$

tydligen den bråkdel av den mellan $\Omega = n\Delta\Omega$ och $\Omega = (n+1)\Delta\Omega$ befintliga energien, som framkommer till jordytan. Dessa förhållanden, som vi beteckna med β_n, kunna bestämmas genom uppmätning av respektive ytor på spektrogrammet. Vi få då

$$\gamma = \frac{\int_0^{1} r_i d\Omega}{\sum_0^{\infty}\beta_n \int_{n\Delta\Omega}^{(n+1)\Delta\Omega} r_i d\Omega}.$$

Varje dag lämnar lika många värden på solarkonstanten som antalet under dagen utförda registreringar.

En sak må här likväl framhållas. Vi kunna ej registrera hela spektrum. Den violetta och den gröna delen av detsamma till och med grannskapet av våglängden 0,5 μ är så utdragen i det prismatiska spektrum, att energimängden per längdenhet i detsamma är för liten för att giva utslag på bolometern eller termostapeln. Registreringen avbrytes därför vid en våglängd λ_0 i närheten av 0,5 μ. För beräkningen av solarkonstanten är det emellertid nödvändigt att känna de energimängder, som ligga mellan våglängderna 0 och λ_0. Men dessa kunna endast

beräknas, om vi känna transmissionskonstanterna inom denna del av spektrum.

Enligt Lord RAYLEIGH's teori om ett gasskikts utströende verkan på ljus är, om I_0 är den ljusenergi, som faller på ett skikt av tjockleken dx, innehållande N molekyler per volymsenhet, den genomgångna ljusenergien I bestämd genom

$$I = I_0 e^{-\frac{k'}{\lambda^4}\int_0^x N dx}$$

d. v. s.

$$I = I_0 e^{-\frac{k}{\lambda^4} l_i}.$$

Vi finna sålunda, att transmissionskonstanterna skola hava formen

$$a_x = e^{-\frac{k}{\lambda^4}}.$$

Transmissionskonstanten a_0, gällande för den minsta registrerade våglängden, är bestämd genom spektrogrammen. Ur denna kan konstanten k erhållas genom formeln

$$k = -\frac{\lambda_0^4}{\log e} \cdot \log a_0.$$

Sedan nu k är bekant, kan tydligen transmissionskonstanterna för de olika våglängderna beräknas för hela denna del av spektrum. Det bör anmärkas, att konstanten k varierar med avseende på sitt värde dag från dag. Avsättes i spektrum av konstant intensitet längden $a_x^{l_i}$ längs de ordinator, som tillhöra de våglängder i den icke registrerade delen av spektrum, för vilka transmissionskonstanterna beräknats, så kunna r_i-kurvorna dragas även för denna del av spektrum.

Detta tillvägagångssätt skulle emellertid bliva allt för besvärligt att använda vid beräkningen av solarkonstanten och är ej heller nödvändigt. Ytan är nämligen, om vi beteckna den med $\eta(k, l_i)$,

$$\eta(k, l_i) = \int_0^{\Omega_0} e^{-\frac{k l_i}{\lambda^4}} d\Omega.$$

$\eta(kl_i)$ är en funktion av kl_i och Ω_0. Våglängden λ_0 bestämmer Ω_0. En gång för alla kunna därför tabeller uppsättas gällande för olika λ_0, där $\eta(k,l_i)$ angivas med produkten kl_i som argument. Solarkonstanten blir då

$$\sigma = \frac{\gamma P(l_i)}{\int_0^{\Omega_0} a_x^{l_i} d\Omega + \eta(k,l_i)}.$$

Lord RAYLEIGH's lag gäller ej, om gasen har absorptionsband inom området för de ifrågavarande transmissionskonstanterna. I den gröna och den violetta delen af spektrum finnas icke några kraftigare absorptionsband men väl en mängd smalare band. Frågan, om Lord RAYLEIGH's lag återgiver verkligheten här, kan naturligtvis icke säkert besvaras, förr än man på ett eller annat sätt lyckats bestämma transmissionskonstanterna inom den gröna och violetta delen av spektrum. Äro emellertid ytorna $\eta(k,l_i)$ felaktigt beräknade, kommer detta att visa sig på så sätt, att de värden på solarkonstanten, som erhållits samma dag, och alltså beräknats ur olika skikttjocklekar, kontinuerligt antingen ökas eller minskas med dessa senare. Erhåller man samma värde på solarkonstanten, beräknad ur olika skikttjocklekar, torde felen i beräkningen av ytorna $\eta(k,l_i)$ vara högst obetydlig.

Observationsfelens inflytande.

De av ABBOT funna variationerna i solarkonstanten uppgå till 2 à 10 % och äro i medium 7 %. Om den här ovan skisserade metoden skall kunna leda till målet, är det klart, att de fel, som införas genom osäkerheten i de observerade storheterna m. m., måste vara mindre än de variationer i solarkonstanten, som det här gäller att undersöka. En undersökning av observationsfelens storlek torde därför vara nödvändig. Det material, som erhållits vid observationerna i Uppsala, kan lämna svar härpå.

Enligt det föregående skulle solarkonstanten beräknas ur formeln

$$\sigma = \frac{\gamma P(l_i)}{\int_0^1 a_x^{l_i} d\Omega}, \quad \text{varest} \int_0^1 a_x^{l_i} d\Omega = \int_0^{\Omega_0} a_x^{l_i} d\Omega + \eta(k, l_i).$$

Vad nu först beträffar felen i γ och $P(l_i)$, må nämnas, att γ kan bestämmas med mycket stor noggrannhet. Felet i detsamma torde vara så litet, att det kan försummas i förhållande till övriga fel. Pyrheliometeravläsningen $P(l_i)$ kan alltid göras med en noggrannhet av 0,5 %. Felet i det beräknade värdet på solarkonstanten på grund av osäkerheten i pyrheliometeravläsningarna och deras reduktion kunna vi sålunda sätta till 0,5 %.

Vi hava ovan nämnt, att en felaktig beräkning av ytan $\eta(k, l_i)$ giver sig tillkänna på så sätt, att de värden på solarkonstanten, som beräknats för samma dag ur de vid olika skikttjocklekar erhållna diagrammen, hava en parallel gång med skikttjockleken, så att dessa värden antingen ökas eller minskas med växande skikttjocklek.

Tabell 1.

Dag	l	σ	Dag	l	σ	Dag	l	σ
21/4	1,0	2,035	11/6	1,5	1,761	14/7	1,5	2,22
	1,5	2,048		2,0	1,751		2,0	2,20
	2,0	2,050		2,5	1,738		2,5	2,22
	2,5	2,043		3,0	1,736		3,0	2,25
22/4	1,5	2,031	6/7	1,5	2,019	21/9	2,0	1,626
	2,0	2,044		2,0	1,996		2,5	1,626
	2,5	2,036		2,5	1,999		3,0	1,632
	3,0	2,030		3,0	2,020		3,5	1,608
7/5	1,5	1,987	7/7	1,5	1,924	25/9	2,0	2,086
	2,0	1,977		2,0	1,907		2,5	2,088
	2,5	1,974		2,5	1,907		3,0	2,104
	3,0	1,970		3,0	1,923		3,5	2,073
2/6	1,5	1,863	8/7	1,5	2,042			
	2,0	1,797		2,0	2,050			
	2,5	1,783		2,5	2,051			
	3,0	1,773		3,0	2,036			

Tab. 1 innehåller de i Uppsala erhållna värdena på solarkonstanten under året 1912, vilka i huvudsak äro beräknade på ovan nämnt sätt.

Som av tabellen framgår, har icke någon gång kunnat konstaterats i värdet på solarkonstanten vid dessa observationer. Härav torde följa, att icke något märkbart fel uppkommer genom beräkningen medelst Lord RAYLEIGH's lag av den yta i spektrum av konstant intensitet, som motsvarar den icke registrerade delen av spektrum.

Tabell 2 innehåller de transmissionskonstanter, som erhållits den 21 april 1912. Beträffande dagens karaktär finnes antecknat i observationsjournalen, att en lätt dimma uppträdde vid soluppgången, men efter kl. 10 f. m. var himlen klar och utan moln. Observationerna fortgingo från kl. 10 f. m. till 6 e. m. Skikttjockleken har varierat från 1,52 till 5,75.

Tabell 2.

x	λ	a_x	Δa_x	x	λ	a	Δa_x
−80	3,56	0,923	± 0,0023	+20	0,666	0,860	± 0,0039
−60	2,07	0,975	0,0020	+30	0,632	0,836	0,0014
−40	1,24	0,935	0,0011	+40	0,601	0,817	0,0014
−32	1,075	0,939	0,0014	+50	0,575	0,808	0,0016
−16,5	0,885	0,930	0,0030	+60	0.552	0,796	0,0007
−12	0,842	0,917	0,0025	+70	0,531	0,778	0,0014
+10	0,707	0,873	0,0041	+80	0,512	0,779	0,0025
						Medium	0,0021

Logaritmen för transmissionskonstanterna a_x samt $\log y_i$ hava beräknats med minsta kvadratmetoden ur likheten

$$\log y_i = \log y_0 + l_i \log a_x.$$

Sedan på vanligt sätt felet ε i $\log a_x$ erhållits ur medelfelet för en observation, har felet i a_x erhållits ur likheten

$$\Delta a_x = \pm \frac{\varepsilon \cdot a_x}{\text{Mod}}.$$

Av tabellen framgår, att felen i transmissionskonstanterna växla mellan 0,4 och 0,1 %. I det följande vilja vi antaga, att felen i transmissionskonstanterna äro 0,4 %.

Felet i värdet på solarkonstanten, härrörande från osäkerheten i transmissionskonstanterna, kunna vi erhålla ur likheten

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = \frac{da_x l_i \int_0^1 a_x^{l_i - 1} d\Omega}{\int_0^1 a^{l_i} d\Omega}.$$

Storheten

$$\frac{l_i \int_0^1 a^{l_i - 1} d\Omega}{\int_0^1 a^{l_i} d\Omega} = \delta$$

är för dagen ifråga införd i tabell 3.

Tabell 3.

l_i	δ
1,0	1,27
2,0	2,34
2,5	2,88
Med.	2,16

Införas de så erhållna värdena på Δa_x och δ så få vi

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = 0{,}004 \cdot 2{,}16 = 0{,}009.$$

En liknande undersökning för övriga dagar har givit ungefär samma resultat. Vi kunna därför antaga, att felet i solarkonstanten härrörande från osäkerheten i bestämningen av de atmosfäriska transmissionskonstanterna uppgår till 1 %.

Vid beräkningen av solarkonstanten utgå vi från en antagen relativ energifördelning i solspektrum utanför atmosfärens gräns. Denna energifördelning kan vara felaktig och vi skola därför nu undersöka dess inverkan.

En ändring av den relativa energifördelningen har till följd, att relationen mellan Ω och λ blir förändrad, ty

$$\Omega = \frac{\int_0^{\lambda} I d\lambda}{\int_0^{\infty} I d\lambda}.$$

Då nu x är en funktion av Ω, blir tydligen även relationen mellan x och Ω en annan. De för varje x-värde beräknade storheterna $a_x^{l_i}$ skola avsättas längs ordinatorna i spektrum av konstant intensitet vid de Ω, som svara mot respektive x-värden. Ändras den relativa spektrala energifördelningen, komma följaktligen längderna $a_x^{l_i}$ att avsättas vid andra Ω-värden och r-kurvorna få ett annat utseende.

Enligt ABBOT är energien i solspektrum utanför atmosfärens gräns mycket liten mellan våglängderna 0 och 0,3 μ. Härifrån stiger energien nära linjärt med våglängden till 0,47 μ, varest den har sitt maximum, faller däreſter först hastigare sedan långsamt och är vid 3 μ mycket liten. Atmosfärens transmissionskonstanter äro störst vid 2 μ. Från 2 μ till 0,5 μ minskas de långsamt, men falla mycket hastigt från 0,5 μ till 0 μ. På grund härav erhålla vi i spektrum av konstant intensitet $r_f$kurvor, vilka hava ett maximum vid $\Omega = 0{,}9$. De i figuren dragna $r_f$kurvorna gälla för den 21 april 1912 och för skikttjocklekarna 1,0, 1,5, 2,0 och 2.5.

Vi vilja nu antaga, att beräkningen vore utförd med en helt annan energifördelning, t. ex. den som är angiven medelst den punkterade linjen i figuren. Enligt denna energifördelning skulle maximum av energi ligga vid 1 μ, alltså inom den osynliga delen av spektrum. Solen skulle sålunda endast lysa svagt röd och knappast synas. Denna energifördelning är naturligtvis onaturligt överdriven. $r_f$kurvorna skulle, under förutsättning att jordatmosfären ej förändrats, hava det utseende, som angives av de punkterade linjerna. Uppmätas nu de felaktiga ytorna

$$\int_0^1 a_x^{l_i} d\Omega,$$

så finna vi, att dessa ytor endast avvika från de riktiga med 7 à 10 %. En så felaktig antagen fördelning af energien i solspektrum skulle sålunda endast giva ett fel i solarkonstanten motsvarande de av ABBOT funna variationerna. Nu kan naturligtvis en sådan överdriven felaktighet i den relativa energifördelningen aldrig förekomma och vi kunna därav sluta, att det fel i

$$\int_0^1 a_x^{l_i} d\Omega,$$

som beror på en felaktigt antagen energifördelning, måste vara betydligt mindre. Med säkerhet kan det ej ens uppgå till 0,5 %, om beräkningarna utföras med den energifördelning, som ABBOT funnit som medium för åren 1903—1910, och förändringarna i densamma ligger inom de gränser, som observatorierna på Mount Wilson givit vid handen.

Sammanlägga vi respektive observationsfel, få vi i ogynnsammaste fall ett fel i värdet på solarkonstanten uppgående till omkring 2 %, Dessa fel komma sålunda ej att täcka sådana variationer i solarkonstanten, som ABBOT funnit.

Den experimentella anordningen.

Slutligen må något nämnas om de lämpligaste experimentella anordningarna. Den totala solstrålningen kan uppmätas med ÅNGSTRÖM's pyrheliometer. Dess konstanter bestämmas som bekant vid fysiska institutionen i Uppsala dels genom uppmätning af bandens bredd och motstånd per längdenhet, dels genom komparation med institutionens normal. Vill man reducera avläsningarna till ABBOT's skala, kan detta göras genom multiplikation med 1,039.

För bestämning av transmissionskonstanterna kan användas vilken spektrograf som helst, om blott en sådan anordning kan anbringas på densamma, att, samtidigt som prismat vrides, en fotografisk plåt förflyttas i vertikal led. På denna registreras

galvanometerutslagen. Av stor vikt är, att registreringen av energifördelningen kan göras på så kort tid, att solhöjden under denna tid ej avsevärdt ändras. Härför fordras en galvanometer med kort svängningstid, vilken dessutom bör vara aperiodisk. Vid observationerna i Uppsala har med fördel användts en aperiodisk galvanometer av MOLL från KIPP & ZONEN, Delft. Med denna har registreringen av solspektrum kunnat göras på 2 à 3 min. Betydligt bekvämare är användandet av en termostapel i stället för en bolometer.

Då det ju här endast gäller att bestämma transmissionskonstanterna, kan strängt taget vilket prisma som helst användas, om det blott ej äger selektiv absorption inom det område, som skall registreras. Ett prisma av kvarts är emellertid att föredraga framför ett av bergsalt, emedan det i motsats till bergsaltprismat ej är känsligt för fuktighet, och även framför ett glasprisma, emedan det absorberar mindre än detta.

Användes utan vidare en vanlig spektrograf, är det nödvändigt att bredvid denna uppställa en heliostat. Reflexionsförmågan för den rörliga spegeln måste bestämmas vid olika infallsvinklar och diagrammets ordinator korrigeras härför. Bättre är därför att uppställa spektrografen på något slags ekvatorial på sådant sätt, att solljuset direkt träffar spektografspalten. ABBOT har konstruerat ett dylikt instrument och beskrivit detsamma i Smithsonian institutionens annaler vol. 3. Härigenom bortfaller heliostspegeln och den korrektion, som denna medför.

Betydligt enklare spektrografer skulle erhållas, om man i stället för prisma använder ett konkavgitter. Linjerna i detsamma borde då uppdragas enligt en metod, som SCHUSTER[1] föreslagit, varigenom nästan hela energien blir fördelad på ett spektrum.

Uppsala, Fysiska Institutionen, dec. 1918.

[1] A. SCHUSTER, Einführung in die theoretische Optik, 1907, sid. 133.

Tryckt den 4 februari 1919.

Uppsala 1919. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 5. N:o 14.

En ny metod att bestämma ett ämnes reflexions- och absorptionsförmåga för ljudvågor.

Av

ALBERT JOHANSON.

Med 6 figurer i texten.

Kvantitativa mätningar inom akustiken hava alltid varit ganska besvärliga, dels beroende på, att vi ännu sakna en tillförlitlig apparat för bestämning av intensiteten, dels på grund av svårigheten att utestänga andra ljudvågor än dem, man för tillfället önskar studera. Denna senare svårighet torde man lättast övervinna genom att som observationsrum välja ett resonansrör.

Vi tänka oss en resonator bestående av ett i ena ändan med en fast botten slutet rör, vars längd l (mynningskorrektionen inberäknad) är ett udda antal fjärdedels våglängder. Botten i röret utgöres av det ämne, vars reflexions- och absorptionsförmåga skall mätas. Den från en ljudkälla vid rörets öppna ände kommande vågen må skrivas:

$$\xi_0 = a \sin 2\pi \frac{t}{T}.$$

Vi definiera nu absorptionskoefficienterna α och α_1 hos ämnet ifråga och fria luften, så att, om a är amplituden hos den mot botten infallande vågen, så är amplituden hos den reflekterade vågen $-(1-\alpha)a$. Likaså är vid reflexion mot fria luften vid

rörets öppna ände amplituden hos svängningarna i luften $\alpha_1 a$ och hos den reflekterade vågen $(\alpha_1 - 1)a$. Tydligen måste vi antaga, att $\alpha < 1$ och $\alpha_1 > 1$. Vi antaga vidare, att den i röret fortskridande vågen är plan och odämpad.

De upprepade gånger mot rörets botten och fria luften reflekterade vågorna bilda tillsammans med den infallande en stående vågrörelse, vars ekvation på avståndet x från rörets öppna ände kan skrivas:

$$\left.\begin{aligned} \xi &= \frac{a}{1-(1-\alpha)(\alpha_1-1)} \sqrt{\alpha^2 + 4(1-\alpha)\cos^2\frac{2\pi x}{\lambda}} \cdot \sin\left(\frac{2\pi t}{T} - \varphi\right), \\ \operatorname{tg}\varphi &= \frac{\alpha}{2-\alpha} \operatorname{tg}\frac{2\pi x}{\lambda}. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Tryckvariationerna ∂p i röret bestämmes ur ξ genom relationen:

$$\partial p = -p\varkappa \frac{\partial \xi}{\partial x},$$

där p = normala trycket,

$\varkappa$ = förhållandet mellan luftens spec. värme vid konstant tryck och och vid konstant volym.

Vi erhålla då:

$$\left.\begin{aligned} \partial p &= \frac{2\pi}{\lambda} \frac{p\varkappa a}{1-(1-\alpha)(\alpha_1-1)} \sqrt{\alpha^2 + 4(1-\alpha)\sin^2\frac{2\pi x}{\lambda}} \cos\left(2\pi\frac{t}{T} - \theta\right), \\ \operatorname{tg}\theta &= \frac{2-\alpha}{\alpha} \operatorname{tg}\frac{2\pi x}{\lambda}. \end{aligned}\right\} \quad (2$$

För det fall, att ämnet vid rörets botten är totalreflekterande ($\alpha = 0$), bliva tryckvariationerna bestämda genom ekv.:

$$\partial p = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{p\varkappa a}{2-\alpha_1} 2 \sin\frac{2\pi x}{\lambda} \sin\frac{2\pi t}{T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Detta är den rena stående vågrörelsen, där tryckvariationerna äro noll i bukarna, fasen densamma inom området mellan två successiva bukar och fasdifferensen mellan två successiva sådana

områden 180°. Detta fall åskådliggöres i figur 1, där kurvan 1 visar tryckvariationernas amplitud längs röret (naturligtvis i godtycklig skala), och kurvan 2 anger fasens förändring längs röret. — Är däremot $\alpha \neq 0$, blir amplituden ej noll i bukarna utan varierar längs röret, såsom kurvan 3 i diagrammet visar. Fasen kommer då ej heller att plötsligt kasta om 180° i bukarna, utan denna övergång sker kontinuerligt (kurvan 4). Dessa senare kurvor representera det fall, att $\alpha = 0{,}25$. Kurvan 5 återger fasen, om $\alpha = 1$, d. v. s. den reflekterade vågens amplitud är noll. Fasen växer då proportionellt med x. Botten

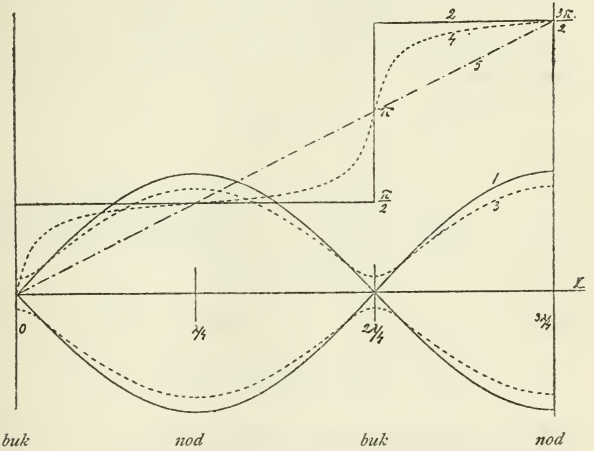


Fig. 1.

i resonansröret skulle då utgöras av ett ämne med samma akustiska täthet som luften inuti röret, eller skulle röret vara oändligt långt, d. v. s. vågen enbart fortskridande.

Bestämningen av α måste alltså grunda sig antingen på amplitudkurvans eller faskurvans variation med α. — De förut av TUMA,[1] WEISBACH[2] och TAYLOR[3] gjorda mätningarna gå ut på att bestämma förhållandet mellan amplituderna i noder och bukar. Vid starkt reflekterande ämnen blir dock amplituden

[1] J. TUMA, Wien. Ber. (IIa) 111, 402, 1903.
[2] F. WEISBACH, Ann. d. Phys. (4) 33, 763, 1910.
[3] H. O. TAYLOR, Phys. Rev. (2) 2, 270, 1913.

i bukarna mycket liten och sålunda möjliga felet stort. — Den här beskrivna metoden vilar i stället på faskurvans beroende av absorptionen. Jag bestämmer fasdifferensen ϑ mellan tryckvariationerna i två punkter, belägna på ömse sidor om en buk x_0 och på samma avstånd β från densamma.

Ur fasekvationen (2) fås då:

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{tg}\theta_1 &= \frac{2-\alpha}{\alpha}\operatorname{tg}\frac{2\pi}{\lambda}(x_0-\beta) \\ \operatorname{tg}\theta_2 &= \frac{2-\alpha}{\alpha}\operatorname{tg}\frac{2\pi}{\lambda}(x_0+\beta) \end{aligned}\right\}$$

Fasdifferensen är

$$\vartheta = \theta_2 - \theta_1.$$

Men

$$\left.\begin{aligned} \theta_2 &= n\pi + \frac{\vartheta}{2} \\ \theta_1 &= n\pi - \frac{\vartheta}{2} \end{aligned}\right\}$$

och

$$\frac{2\pi x_0}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda} m\frac{\lambda}{2} = m\pi,$$

där m och n äro hela tal.

$$\therefore \operatorname{tg}\frac{\vartheta}{2} = \frac{2-\alpha}{\alpha}\operatorname{tg}\frac{2\pi}{\lambda}\beta;$$

$$\therefore \alpha = \frac{2\operatorname{tg}\frac{2\pi}{\lambda}\beta}{\operatorname{tg}\frac{\vartheta}{2} + \operatorname{tg}\frac{2\pi}{\lambda}\beta} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Som resonansrör användes en träcylinder av c:a 2 m längd och 15 cm inre diameter. I dess ena ände kan förskjutas ett ansatsrör av zinkbleck, varigenom rörlängden kan varieras och inställas på resonans. Ljudkällan utgöres av resonanslådan hos en elektriskt driven stämgaffel, vars uppgivna svängningstal är 258,6 pr sek. I rörets vägg och längs detsamma är uttagen en 2 cm bred springa, som sedan är täckt med en förskjutbar slid. — Tryckvariationerna i röret studeras genom tvenne 14 mm vida observationsrör, av vilka det ena är insatt i ovannämnda slid och det andra i själva rörväggen, ungefär på avståndet 3,5 cm från en buk. Vart och ett av dessa observationsrör är sedan genom en slang och ett rör av variabel längd (ena grenen av ett Quinckes rör) förbundet med en ljudkänslig membrananordning av följande konstruktion:

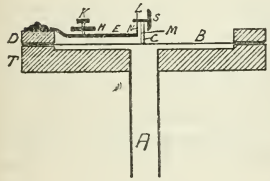


Fig. 2.

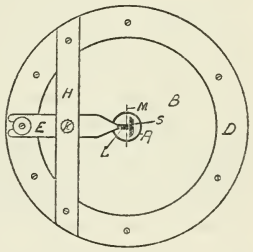


Fig. 3.

Figur 2 visar ett tvärsnitt av apparaten, i figur 3 är den sedd uppifrån. Själva membranen *B* är av glimmer och fastsatt i en träfattning *D T*, vilken i mitten är försedd med ett hål *A* av 14 mm diameter, varigenom ljudet inkommer. Membranens rörliga del har en diameter av 36 mm. I membranens mitt och vinkelrätt mot densamma är med vax fastsatt en liten, 10 mm lång stålstav *C*, som upptill är försedd med en egg. Vid den träring *D*, som fasthåller membranen vid fattningens botten *T*, är en mässingsskena *E* fästad. Denna uppbär i andra änden en annan liten med egg försedd, 6 mm lång stålstav *N*. Denna eggs höjd kan justeras med en skruv *K*, som gängar i den fasta mässingsskenan *H*. De båda eggarna, av vilka således den ena *N* är fast, och den andra *C* är rörlig med membranen, äro parallella och befinna sig på ett avstånd av omkring 1 mm från

varandra. Detta avstånd kan för övrigt varieras genom förskjutning av skenan *E*. Härigenom ändras tydligen membranens »känslighet». Tvärs över de båda eggarna lägges en liten, 2,5 mm lång stålstav *L*, som tvingas att vila mot eggarna av en med sina ändar vid membranen fästad och tvärs över staven *L* gående fin gummisträng *M*. Vid ena änden av staven *L* och vinkelrätt mot densamma är fastsatt en liten plan cirkulär spegel *S* av diametern 6 mm. — Apparatens verkningssätt är omedelbart klart. Den genom *A* kommande ljudvågen försätter membranen *B* i svängningar. Härvid höjes och sänkes eggen *C*, och staven *L* med spegeln *S* kommer att vridas omkring eggen *N*. Spegelsvängningarna studeras sedan optiskt.

I var och en dessa smala rörledningar, där sålunda öppna änden är observationsröret, och där »botten» är membranen, uppkommer nu en stående vågrörelse. Membranens amplitud är tydligen beroende dels på rörlängden (resonansinställning), vilken därför gjorts variabel med ovan nämnda Quinckes rör, dels på ljudkällan, vilken här utgöres av tryckvariationerna vid observationsrörets nedre ända. Rörlängden utgör omkring 210 cm. Fasdifferensen mellan spegelns svängningar och tryckvariationerna vid rörets mynning är tydligen konstant, så länge rörlängden ej ändras. Denna differens bör även vara oberoende av amplituden, men skulle så ej vara fallet (exempelvis genom ändring av membranens spänning vid olika amplitud), så elimineras detta fel genom att de punkter i resonansröret, mellan vilka fasdifferensen mätes, ligga symmetriskt å ömse sidor om en buk.

Den optiska anordningen för spegelsvängningarnas registrering är följande. Från ljuskällan, som utgöres av ett med en Nernstlampa belyst litet hål, uppfångas av ett fotografiskt objektiv ett ljusknippe, som sedan successivt träffar de båda membranspeglarna, varefter den slutliga bilden får falla på en fotografisk plåt. Membranernas plan äro vinkelräta mot varandra, och speglarna föra sålunda bilden på plåten längs två mot varandra vinkelräta riktningar. Den resulterande figuren blir då en ellips (fig. 4), vars excentricitet beror på fasdifferensen ψ mellan svängningarna. Denna fasdifferens bestämmes ur ellipsen lättast genom att uppmäta avstånden $2a$ och $2b$ (vardera svängningens maximiamplitud) samt $2\bar{a}$ och $2\bar{b}$ (vardera svängningens amplitud, när den andras är noll. Vi erhålla då omedelbart:

$$\left.\begin{aligned} |\sin|\psi &= \frac{\bar{a}}{a} \\ |\sin|\psi &= \frac{\bar{b}}{b} \end{aligned}\right\}$$

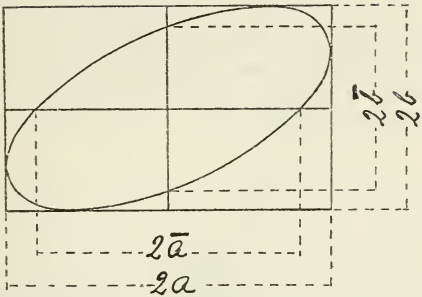


Fig. 4.

Ellipsens utseende kan tydligen förändras genom att variera längden av rörledningarna till membranen. Under ett försök får någon sådan ändring naturligtvis ej göras.

Resonatorn inställes först på resonans. Sedan bestämmes läget av två successiva bukar genom att förskjuta det rörliga observationsröret i närheten av buken ifråga, och för var 5:e mm fotografera den erhållna svängningsellipsen. Figur 5 återger

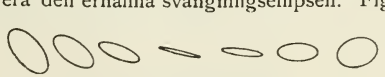


Fig. 5.

en sådan serie ellipser. Dessas amplitud i ena riktningen — härrörande från det förskjutbara observationsröret — är tydligen ett mått på tryckvariationerna i olika punkter omkring buken. Amplituden i andra riktningen är konstant. Bukens läge erhålles lätt genom att på grafisk väg uppsöka den punkt, där amplituden är ett minimum. Avståndet mellan två successiva

bukar befanns vara 65,1 cm. Således är våglängden $\lambda = 130{,}2$ cm. — Därefter bestämmes fasdifferensen ϑ mellan två punkter på ömse sidor om och 3,5 cm från en buk. Det rörliga observationsröret inställes då först på den ena av dessa punkter, svängningsellipsen fotograferas, röret inställes på den andra punkten, och den nu erhållna ellipsen fotograferas. Detta upprepas två gånger. Av de fyra så erhållna ellipserna böra tydligen 1 och 3 samt 2 och 4 vara identiska; detta är också en kontroll på, att stämgaffelns svängningar ej ändrats under försöket. ϑ erhålles nu som skillnaden mellan de ur 1 och 3 samt 2 och 4 uppmätta fasdifferenserna. Figur 6 återger en av de

Fig. 6.

plåtar, som erhöllos, när resonansrörets botten utgjordes av en järnplatta. De på den uppmätta dimensionerna samt de ur ekv. (4) sålunda beräknade absorptionskoefficienterna finnas återgivna i nedanstående tabell I. Hos ellipserna 2 och 4 är under rubriken ψ infört värdet av $\pi - \psi$. Lätt inses, att vi då erhålla: $\pi - \vartheta = \psi_2 + \psi_1$, $\psi_2 + \psi_3$, $\psi_4 + \psi_3$ och $\psi_4 + \psi_1$. Skalan, med vilken ellipsens dimensioner uppmätts, är godtycklig.

Tabell I.

	$2a$	$2\bar{a}$	$\lvert\sin\psi\rvert$	ψ	$2b$	$2\bar{b}$	$\lvert\sin\psi\rvert$	ψ	Medelv. ψ	$\pi - \vartheta$	α
1	19,0	6,4	0,337	−19,7	20,8	7,0	0,337	−19,7	−19,7	5,0	0,0148
2	18,9	7,9	0,418	24,7	21,3	8,9	0,418	24,7	24,7	5,0	0,0148
3	18,7	6,3	0,337	−19,7	20,8	7,0	0,337	−19,7	−19,7	5,1	0,0150
4	19,0	8,0	0,422	24,9	21,0	8,8	0,418	24,7	24,8	5,1	0,0150
									Medelvärde: $\alpha =$		0,0149

Absorptionskoefficienten bestämdes för en serie plattor av olika material. Tabell II lämnar en översikt över de erhållna resultaten samt, då detta är möjligt, de av TUMA, WEISBACH och TAYLOR för motsvarande ämnen angivna värdena.

Tabell II.

Bottenplatta	α	Tuma	Weisbach	Taylor
Marmor	0,0124	—	0,00	—
Marmor med fuktat filtrerpapper . .	0,0239	—	—	—
Marmor med torrt filtrerpapper . .	0,0594	—	—	—
Marmor med kork	0,0272	0,08	—	0,17
Marmor med papp	0,0162	—	—	—
Marmor med vadd	0,0348	—	0,14—0,28	—
Järn	0,0250	—	—	—
Glas	0,0117	—	—	—
Granträ	0,0142	0,38?	0,01	—
Granträ med papper	0,0154	—	—	—

Intressant är att se, huru mycket själva ytlagret tycks inverka på absorptionskoefficienten. Jämför exempelvis den stora skillnaden i α-värdet för marmorplattan enbart, och då denna är beklädd med ett tunt lager av fuktat eller torrt filtrerpapper eller med kork. Denna sistnämnda yta erhölls genom att bestryka marmorplattan med gummilösning och strö på korkfilspån samt låta det hela torka.

För övrigt är naturligtvis antalet undersökta plattor alltför litet för att olika ämnens absorptions- och reflexionsförmåga närmare skall kunna diskuteras. De ovan anförda resultaten må fastmera tjäna som illustration av den här beskrivna metodens användbarhet.

Jag ämnar sedermera med denna metod undersöka dels ett större antal olika ämnen, dels, genom att begagna olika ljudkällor, huruvida absorptions- och reflexionsförmågan är beroende av den infallande vågens tonhöjd.

Sammanfattning.

En metod att undersöka olika ämnens absorptions- och reflexionsförmåga för ljudvågor har utarbetats.

Denna karakteriseras av:

1) att i stället för amplituden i bukar och noder faskurvans variation med absorptionskoefficienten lägges till grund för bestämningarna;

2) att en ljudkänslig membran konstruerats, vilkens svängningar sedan fotografiskt registreras;
3) att tvenne sådana membraner användas, varigenom interferensfigurer erhållas, ur vilka sedan nödiga konstanter kunna bestämmas.

Genom denna kombination och genom att de punkter, mellan vilka fasdifferensen mätes, ligga symmetriskt å ömse sidor om en buk, elimineras de fel, som kunna uppkomma genom inverkan av dels den smala rörledningen till membranen, dels variationer i membranens amplitud.

Till Fysiska institutionens prefekt, herr professor dr G. GRANQVIST, vill jag uttala mitt varma och vördsamma tack dels för uppslaget till föreliggande undersökning, dels för värdefulla råd och anvisningar, samt slutligen för det stora intresse och den välvilja, varmed han främjat mitt arbete.

Uppsala, Fysiska institutionen, nov. 1918.

Tryckt den 4 februari 1919.

Uppsala 1919. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 5. N:o 15.

Ståndort och osmotiskt tryck.

Av

O. ARRHENIUS.

Meddelad genom H. v. EULER och O. ROSENBERG.

Att tal, siffror och matematisk d. v. s. exakt behandling av ett ämne ej endast är onödig utan äfven onyttig, ja, rent av skadlig för behandlingen av ett biologiskt spörsmål, är en uppfattning, som under långliga tider satt sin prägel på botaniken. Ur många författares skrifter framlyser denna avoghet mot noggranna bestämningar.

Visserligen möter man, kanske oftare inom biologien än inom de flesta andra naturvetenskapliga ämnen, förhållanden, där man ej kan använda mått och vikt, men därför skall man ej underlåta att mäta vad som kan mätas och väga det som låter sig vägas. Genom att införa exakta arbetsmetoder skapar man ej endast material, som man själv kan använda, utan man samlar därigenom en fond av försöksdata, som även kommer efterföljande forskare tillgodo.

Det är tyvärr alltför få forskare, som sysslat med utredning av förhållandet mellan ståndort och osmotiskt tryck, och jag hoppas därför, att denna uppsats åtminstone i någon mån skall bidraga till att öka intresset därför och även verka i viss grad orienterande för vidare undersökningar.

I England ha makarna DRABBLE[5,6] utgivit ett par uppsatser i detta ämne. FITTING[10] har i en stor avhandling på ett utmärkt sätt behandlat det osmotiska trycket hos ökenväxterna. Men dessa författare äro också nästan de enda, som från ekologisk synpunkt behandlat denna fråga.

Då jag under ett par somrar samlat material rörande osmotiska trycket hos fjällväxter och dessutom av rektor K. BOHLIN erhållit en mängd synnerligen värdefullt material angående mellansvenska växtsamhällens osmotiska förhållanden, ansåg jag mig kunna försöka utarbeta en överblick av de osmotiska förhållanden, som äro rådande inom svenska växtsamhällen.

Innan jag övergår till det egentliga ämnet, vill jag definiera begreppet ståndort. Dels betecknar man med detta ord en växts eller ett växtsamhälles geografiska läge, men dels betecknar man därmed utom läget även de faktorer, som medverka vid danandet av växten eller samhället i fråga. Jag kommer i det följande att använda denna vidare definition på begreppet ståndort.

Vilka äro då de yttre faktorer, som förorsaka vaxlingar i osmotiskt tryck inom en växt?

De ekologiska faktorer, som utöva inflytande på dessa växlingar äro: ljus, värme, luftfuktighet, luftrörelser, substratets vattenhalt samt dess rikedom på salter eller andra lösta ämnen; av dessa spela dock värme, vattenhalt och mängden av lösta ämnen den största rollen.

Ljusväxlingar. Redan en så ringa beskuggning som den, som åstadkommes av den glesa arktiska björkskogen, återverkar på storleken av osmotiska trycket hos växter i lägre skikt. Jag fann, exempelvis, att växter nedom björkgränsen ha högre osmotiskt tryck, då de växa på öppna platser, än då de växa i björkskogen, även om övriga ekologiska faktorer syntes vara likvärdiga på bägge lokalerna.

Tab. I,

Namn	Ståndort	Osm. tr.
Melandrium rubrum	Skog	8,0
Orchis maculata	»	9,6
Trollius europæus	»	9,2
Chamænerium angustifolium	Öppen plats	15,2
Rubus saxatilis	»	15,2

DIXON och ATKINS[4] undersökte dessa förhållanden experimentellt. De beskuggade blad under olika långa tider samt

undersökte det i dessa blad uppkomna trycket och jämförde detta med värden erhållna vid undersökning av ljusblad. Resultatet blev, att trycket i ljusbladen i medeltal visade sig vara tre atm. högre än i skuggbladen. Antagligen beror detta på, att assimilationen och därigenom även sockerbildningen är starkare hos de förra. De i bladet bildade ämnena hinna nämligen ej bortföras lika hastigt som de bildas, varför en anhopning av socker och andra ämnen uppstår. Ett faktum, som stöder detta antagande, är att osmotiska trycket är lägre om morgnarna, då bladet är tömt på assimilationsprodukter, än om kvällarna.

Temperaturväxlingar. Osmotiska tryckets förhållande vid temperaturväxlingar är dock av vida större betydelse. Man bör då särskilja temperaturväxlingar från årstid till årstid och den temperaturväxling, som betingas av olika växtlokalers geografiska läge.

E. SÖDERBERG[1] och jag ha i en föregående avhandling framhållit den stora ökning av det osmotiska trycket, som gör sig gällande hos arktiska trakters växter. Jag vill nu framlägga några nya undersökningar, som på ett vackert sätt visa, hur mycket högre det osmotiska trycket är hos fjälltrakternas växter än hos de i ett tempererat klimat växande.

Tab. II.

Namn	Osm. tryck i arktiskt klimat	Osm. tryck i temp. klimat
Vaccinium vidis idæa . .	25,4	6,0
» oxycoccus . .	19,0	3,0
» uliginosum .	18,5	2,4
Andromeda polifolia . .	17,0	4,8
Rubus saxatilis	15,2	4,8

I medeltal ha alltså växter omkring 15 atm. högre osmotiskt tryck, när de växa i ett arktiskt klimat, än när de växa i ett tempererat.

Ovanstående tabell visar, att växternas osmotiska tryck ändrar sig med polhöjden. Att det även ändrar sig med höjden över havet, är ju att vänta. Förvånansvärt är emellertid, att denna ändring blir märkbar även på relativt små nivåskillnader. Undersökningarna började på toppen av berget Pesisvare, som

ligger på norra stranden av Torne träsk vid Jebrenjokk. Berget har en höjd av 1142 m. ö. h. och sluttar ganska brant ned mot Torneträsk, vars yta ligger 342 m. ö. h. Alltså förefinnes här en höjddifferens på 800 m.

Tab. III.

N a m n	Osm. tr.	H. ö. h.
Salix polaris	25,4	1142
Vaccinium vitis idæa	25,4	
Ranunculus glacialis	20,4	
Andromeda hypnoides	25,4	1090
Polygonum hydropiper	25,4	
Taraxacum sp.	25,4	
Cardamine bellidifolia	25,4	
Sibbaldia procumbens	20,4	1040
Oxyria digyna	20,0	
Ranunculus nivalis	17,9	
Saxifraga stellaris	23,0	
» *aizoides*	20,4	
Phyllodoce cærulea	25,4	
Betula nana	25,4	950
Silene acaulis	22,0	
Cerastium alpinum	22,0	
Saxifraga cernua	22,0	
Veronica alpina	23,0	
Rhodiola rosea	17,9	
Potentilla nivea	20,4	
Bartschia alpina	25,4	750
Arabis alpina	16,0	
Viola biflora	20,4	
Solidago virgaurea	24,0	700
Viscaria alpina	25,4	
Hieracium alpinum	20,4	650
Myrtillus nigra	24,0	
Trientalis europæa	22,0	
Azalea procumbens	26,0	
Trollius europæus	20,4	550
Parnassia palustris	20,4	

N a m n	Osm. tr.	H. ö. h.
Thalictrum alpinum	18,0	500
Saxifraga aizoides	22,0	
Phaca frigida	17,9	400
Chamænerium angustifolium	15,2	
Rubus saxatilis	15,2	
Cerastium alpinum	20,4	342
Phaca frigida	17,9	
Oxyria digyna	25,4	
Ranunculus nivalis	17,9	
Tussilago farfara	15,2	
Arabis alpina	18,0	
Polygonum hydropiper	17,9	
Silene acaulis	17,9	
Astragalus alpinus	17,9	
Erigeron sp.	17,9	
Saxifraga aizoides	16,0	
Pyrola rotundifolia	16,0	
Sorbus aucuparia	20,4	
Campanula rotundifolia	16,0	
Ribes alpinum	15,2	
Bartschia alpina	16,0	
Betula odorata	20,4	

Hos en del växter ändras dock, som synes, ej det osmotiska trycket med olika höjd ö. h.

Årstidsväxling. Hur det osmotiska trycket hos växterna ändrar sig med årstiderna, har LIDFORSS[13] påvisat i sin avhandling: Die wintergrüne Flora. Ur en av hans tabeller har jag här gjort ett utdrag för att visa dessa ändringar.

Tab. IV.

N a m n	Osm. tr. observerat			
	sept.	nov.	jan.	april
Sempervivum Requieni	7,6	13,2	13,2	9,7
Iberis sempervirens	14,4	18,3	28,8	15,6
Helleborus antiquorum	16,8	20,5	28,8	20,5
Arabis albida	—	16,8	22,9	16,8

SÖDERBERG[1] och jag ha i vårt förut nämnda arbete sökt visa, att ett samband finnes mellan fjällväxternas höga osmotiska tryck och stora köldhärdighet. Sedan vi skrevo vår uppsats, har ett litet arbete[22] utkommit, vari påvisas, att vetesorter med stor glukoshalt ha större motståndskraft mot förfrysning än vetesorter med låg glukoshalt.

Då vi redogjorde för våra egna arbeten hänvisade vi även till MAXIMOW's[16] experiment, som jag nu litet närmare vill redogöra för. MAXIMOW inneslöt bitar av rödbeta eller av någon annan växt i ett litet kärl fyllt med en lösning av viss koncentration, varefter han insatte kärlet i en kryostat. Efter vissa timmar tog han ut kärlet och undersökte, huruvida cellplasman var levande eller ej. Resultatet sammanförde han i tabellform. Jag återger en av hans tabeller.

Tab. V.

Temp.	2 is	1,5 is	1 is	0,5 is	0,25 is	0,1 is	0
−5°,8	—	—	—	—	—	levande	1/4 levande
−7°,8	—	—	—	—	levande	3/4 levande	döda
−11°,1	—	—	—	levande	1/4 levande	1/4 levande	—
−17°,3	—	—	levande	1/2 levande	enstaka lev.	döda	—
−22°	—	levande	3/4 levande	1/4 levande	döda	—	—
−32°	levande	3/4 levande	döda	—	—	—	—

Temp. anger, till vilken grad resp. växtdelar avkyldes. Is. betyder isosmotisk med en sockerlösning av viss normalitet. Ibland voro en del celler levande och en del celler döda. MAXIMOW räknade då antalet levande och antalet döda och angav förhållandet mellan antalet levande celler och totalantalet celler i växtdelen.

Av tabellen framgår, att en växtdel, som legat exempelvis i en 2-normal lösning, har en motståndskraft mot avkylning ända till $-32°$. Lösningens egen fryspunktsnedsättning är ju $3°,6$, alltså omkring $^1/_9$ av cellens »fryspunktsnedsättning». MAXIMOW sökte förklara detta förhållande genom att antaga en koncentration i själva protoplasmahuden, varigenom denna skulle kunna ernå stor köldhärdighet. Nu är det dock så, att, om man odlar en växt i en näringslösning av en viss koncentration, cellsaften ej får samma koncentration som yttermediet, utan dess halt av lösta ämnen blir många gånger större. Det sker en fördelning av de lösta ämnena, tills jämvikt inträder mellan substrat och cellsaft. STANGE[20] har experimenterat med dessa saker. Han anger sina resultat med t. ex. *Phaseolus* i kaliumnitratlösning.

Tab. VI.

Koncentration	
i substr.	i cellsaften
0,05	0,35
0,10	0,45
0,15	0,55
0,20	0,60

I detta fall har alltså cellsaften 7 gånger så stor koncentration som yttermediet, då dess koncentration är 0,05-n.

Denna förmåga att i sig uppsamla vissa salter äga de flesta levande celler. Då får man väl antaga, att även cellerna hos de MAXIMOW'ska försöksväxterna haft samma förmåga. Då han dessutom i de flesta fall haft rödbeta såsom försöksobjekt, och denna ju har en ovanligt stor förmåga att i sig kunna upptaga både salter och sockerarter, är det ej så märkvärdigt, att cellsaftens koncentration blev t. o. m. ända till 10 gånger så stor som yttermediets. Denna sak har, som sagt, ej beaktats av MAXIMOW. Den utgör emellertid endast en vacker påbygg-

nad och avslutning av hans teori. Man kan nämligen till hans resultat foga ännu ett, nämligen att en växts köldhärdighet är beroende på växtens förmåga att ur substratet upptaga lösta ämnen. Denna egenskap är specifik för varje växtart och bör därför experimentellt utrönas, innan man gör några försök med köldhärdighet.

MAXIMOW[16a] har i en senare avhandling alltmer framhållit den uppfattningen, att det ej är beroende på den rena frypunktsnedsättningens storlek, huruvida växten dör eller ej, utan fastmer beror detta på, att kolloiderna i cellsaften utfällas. Dessa skyddas emellertid av icke kolloidala ämnen, som befinna sig i lösningen. Skyddet blir bättre, ju större koncentrationen är. Även om man hyllar denna teori angående förfrysningsdöden, så har mitt påpekande av STANGE's resultat visst värde.

Luftfuktighetsväxling. Att luftfuktigheten spelar en viss roll för cellsaftens koncentration, är ju ganska naturligt, ty i och med att luftfuktigheten under i övrigt lika förhållanden minskas, ökas växtens transpiration, och om den då avger vatten hastigare, än den hinner taga upp, så kommer härav nödvändigt att följa en ökning av cellinnehållets koncentration. Vid flera tillfällen har jag iakttagit denna ökning av osmotiska trycket vid avtagande turgescens. Differensen med tryck vid turgor och efter slokande, d. v. s. början till vissnande, kan uppgå till ett par atmosfärer.

PRINGSHEIM[18] har gjort experimentella undersökningar angående sambandet mellan avdunstning och koncentration av cellsaften. Han har funnit, att koncentrationen kan stiga med 100 %, innan slokande inträder. En sådan ökning av saftkoncentrationen medför naturligtvis en nedsättning av ångtrycket av i växten befintliga safter och motverkar alltså avdunstningen.

Luftrörelser. Om luften befinner sig i stark rörelse, ökas transpirationen i hög grad. Jag iakttog i somras, hur en varm sydlig storm på tre timmar fullkomligt uttorkade alla blad på ett par plommonträd. All grönska var totalt förstörd och bladen voro efter dessa få timmar fullkomligt vissna.

Träd och högväxande örter äro ju utsatta för starkare luftrörelse än lågvuxna arter. Jag anför här en tabell, som visar vindens hastighet på olika höjd över marken. Tabellen är hämtad ur en uppsats av LUNDEGÅRDH[15] om »Vindens inflytande på trädväxten».

Tab. VII.

Höjd över marken i m.	Vindhastighet i sekundmeter
0,15	11,1
1,2	12,8
3	15,8
5	16,8
6	18,6
17	21,4

För att kunna uthärda denna faktors inverkan måste växten ha förmåga att utveckla xerofila egenskaper, till vilka även ett högt osmotiskt tryck kan räknas. I de flesta fall har man funnit, att träd ha ett högre tryck i sina vävnader än arter av lågvuxna växter på samma lokal. Jag fann t. ex. hos *Sorbus aucuparia* och *Betula odorata* ett tryck av 20,4 atm., medan *Ribes* hade 15,2 och örterna ett ungefär lika högt tryck. DIXON och ATKINS ha undersökt det osmotiska trycket i träd och ha tagit prov från olika höjd. De ha i allmänhet funnit, att trycket varit större i prov tagna högre upp i trädet, men detta kan ej gälla såsom allmän regel.

Växlingen i ståndortens vattenhalt. En oerhört mycket större betydelse har ståndortens vattenhalt. De flesta sumpväxter ha ett lågt osmotiskt tryck, om man jämför dem med deras likar på torr ståndort.

Tab. VIII.

N a m n	Osm. tr.
Ledum palustre	2,4
Eriophorum vaginatum	2,4
Vaccinium oxycoccus	4,8
Scheuchzeria palustris	4,8
Comarum palustre	3,6
Calla palustris	3,6
Drosera rotundifolia	3,0
» longifolia	3,4
Carex rostrata	3 6
Spiræa Ulmaria	3,0

I medeltal är alltså sumpväxternas osmotiska tryck 3,3 atm., vilket ju är ett synnerligen lågt tryck.

Rena vattenväxter såsom t. ex. *Menyanthes trifoliata* äga ett tryck av omkring 2 atm.

Till jämförelse vill jag anföra några värden på osmotiska trycket hos växter från en torr ståndort, en sandhed.

Tab. IX.

N a m n	Osm. tr.
Antennaria dioica	8,0
Vaccinium vitis idæa	6,0

Samma förhållande återfinner man hos fjällväxterna. De, som växa på hedmark, ha ett högre osmotiskt tryck, än de, som växa på sumpiga ställen.

En teori, som framställts av SCHIMPER,[21] att fjällväxter i närheten av jöklar skulle ha mera xerofil byggnad än de, som växa längre bort från denna köldkälla, på grund av att vattenupptagandet vid den låga temperaturen vore försvårat, har jag funnit vara i viss mån felaktig. I allmänhet äro de lokaler, som ligga i närheten av jöklar, mycket fuktiga på grund av det starka flödet av smältvatten. Växter på sådana lokaler ha genomgående lägre osmotiskt tryck än växter på torra lokaler, som äro avlägsna från jöklar.

En viss sanning ligger dock i den nämnda teorien, ty de flesta fjällväxter äro i stort sett xeromorfa. Växterna stå näm-

Tab. X.

N a m n	Lokal	Osm. tr.
Salix polaris	Fjällhed	25,4
Vaccinium vitis idæa	»	25,4
Phyllodoce cærulea	»	25,4
Andromeda hypnoides	»	25,4
Ranunculus nivalis	Smältvatten	17,9
Silene acaulis	»	15,4
Ranunculus glacialis	»	15,7
Arabis alpina	»	16,0

ligen med sina rötter i ett medium, vars temperatur är mycket nära noll grader, medan de ovanjordiska delarna äro utsatta för en relativt hög temperatur och stark insolation. Man kan förstå, att växter, som leva under sådana förhållanden, böra vara xerofyter.

Tabellen visar, att även i arktiska trakter under de extrema förhållanden, som där äro rådande i temperaturhänseende, härskar samma lag som i trakter med mera tempererat klimat. Osmotiska trycket blir lägre, ju mer vatten som finnes att tillgå. (Tab. X).

FITTING[10] har arbetat i trakter, som stå under den andra ytterlighetens, den tropiska värmens, inflytande. Han har funnit, att lagen gäller även för ökenväxterna. Emellertid finnas undantag från denna regel. CAVARA[3] påvisar i sitt arbete, att *Aloë*, som är en synnerligen typisk xerofyt, har ett mycket lågt osmotiskt tryck, omkring 3 atm. Till samma förvånande resultat har LIVINGSTON[14] kommit angående vissa amerikanska ökenväxter såsom *Cereus*, *Echinocactus* och *Opuntia*, vilka alla visa ett osmotiskt tryck av omkring 4 atm. I vårt land finnas ju ej några egentliga ökenområden, men platser finnas dock även här, varest ungefär samma förhållanden äro rådande, om ock ej så extrema som i Afrikas öknar. De trakter jag åsyftar äro alvaren eller kalkhällarna på Öland och Gottland samt på vissa öar i Stockholms skärgård. Genom KURT FALCK's[9] utmärkta undersökningar angående alvarväxternas osmotiska tryck känna vi ganska noggrant i detta hänseende de växter, som utgöra vegetationen på dessa hällmarker. *Helianthemum oelandicum* visar det högsta trycket, nämligen omkring 50 atm., medan bland de övriga typiska alvarväxterna arter av släktet *Sedum* har ett tryck ej högre än de flesta mesosmotiska växter eller omkring 7 atm. Vi se här samma förhållande som i öknarna: de succulenta växterna ha ett relativt lågt osmotiskt tryck.

En växts motståndskraft mot torka kan alltså antingen bero på, att den är xeromorft byggd, eller också på att den är xerosmotisk d. v. s. i osmotiskt hänseende xerofil.

I England ha, såsom förut nämnts, makarna DRABBLE[5] verkställt liknande undersökningar och kommit till liknande resultat. Enligt deras uppgifter ha sumpväxter omkring 4 atm:s och hedväxter omkring 10 atm:s tryck.[1]

[1] I förbigående vill jag här anmärka på, att DRABBLE's ange trycket i mm. kvicksilver och utsätta värdena med en decimal, d. v. s. deras värden

I nära samband med ståndortens vattenrikedom står koncentrationen av lösningarna i näringssubstratet. Oftast är det ju så, att minskad vattentillförsel ökar näringslösningarnas koncentration. Dessa två faktorer, vattenmängden och lösningarnas koncentration, stå ock i så intimt samband med varandra, att det ofta i naturen ej är möjligt att särskilja, vad som orsakas av den ena faktorn eller av den andra. Man måste då jämsides med naturiakttagelser och fältförsök rent experimentellt undersöka frågan.

Detta har STANGE[20] gjort och redogör därför i en avhandling: »Beziehungen zwischen Substratkoncentration, Turgor und Wachstum bei einigen phanerogamen Pflanzen». Han gjorde följande försök.

En viss växt fick växa i näringslösningar av olika stor koncentration och innehållande olika salter. Om koncentrationen i näringslösningarna ökades, ökades även koncentrationen i cellsaften. Koncentrationen i cellsaften översteg alltid med ett betydande belopp yttermediets halt av lösta beståndsdelar. Följande tabell är hämtad ur hans arbete. c är koncentrationen hos substratet i ekv. mol $K.NO_3$, p cellsaftens styrka samt n den koncentration, som ernås, när växten får stå i rent vatten.

Tab. XI.

c	p	$\frac{p}{c}$	$p-c$	$p-n$	$\frac{p-n}{c}$
0,05	0,35	7	0,30	0,10	2
0,10	0,45	4,5	0,35	0,20	2
0,15	0,55	3,6	0,40	0,30	2
0,20	0,60	3	0,40	0,35	1,7

Av dessa försök drar han följande slutsatser: 1) Något samband mellan c och p finnes ej. 2) Koncentrationen av cellinnehållet (p) växer med koncentrationen hos substratet (c), tills ett visst maximum uppnåtts, varefter cellen ej förmår upptaga

---

få en skenbar säkerhet av omkring 0,0001 atm. Förhållandet är emellertid det, att felkällorna och växlingar i trycket inom växten äro så stora, att man får vara glad, om man kan ange sina resultat med en säkerhet av 0,1 atm. Det är ju både onödigt och fullkomligt missvisande att ange värden med en noggrannhet, som är 1,000 gånger för stor för metoden.

mer lösta ämnen. STANGE tillägger dock, att detta ej framgår av tabellen. 3) Förhållandet mellan cellens osmotiska arbetskraft ($p-n$) och ytterkoncentrationen ändrar sig, först då $p-n$ uppnått ett visst maximalvärde.

Undersöker man nu förutsättningarna för 1:a slutsatsen, d. v. s. siffrorna i kolumnerna p och c, så finner man, om den lägsta koncentrationen av c sättes = 1 och likaså motsvarande koncentration av p, ett ganska märkligt resultat, som här nedan återges i tabellform.

Tabell XII.

c_{red}	p_{red}
1	1
2	1,3
3	1,6
4	1,7

Av denna tabell synes det, som om förhållandet vore, att $c_{red}=p^2_{red}$. Jag samlade därför samman allt STANGE's material och behandlade det på samma sätt.

Tabell XIII.

c_{red}	p_{red}					
	I	II	III	IV	V	VI
1	1	1	1	1	1	1
1,5					1,2	
2	1,3	1,5	1,5	1,5	1,5	1,3
2,5					1,6	
3	1,6	1,8	1,8	1,6	1,8	1,6
4	1,7		2	1,7		1,7
5			2,2			
6			2,3			2,0

Som synes, stämmer det rätt bra. Särskilt vill jag påpeka värdena i $p_{red\ V}$, där undersökningen utförts med smärre koncentrationsdifferenser, alltså noggrannare, varför de kunna tillmätas större betydelse. De nedersta värdena stämma i allmän-

het ej så väl, vilket beror på, att vi där antagligen närmat oss översta gränsen för cellens förmåga att absorbera lösningsinnehållet.

Genom nyare undersökningar[19] har man funnit, att kaliumnitrat ej ger den fryspunktsnedsättning, som man väntar på grund af koncentrationen m. m. Räknar man om STANGE's tabell och inför fryspunktsnedsättningen såsom mått på osmotiska trycket i stället för koncentrationen, finner man något andra värden.

Tabell XIV.

c	p	$\frac{p}{c}$	$p-c$	$p-n$	$\frac{p-n}{c}$
0,0162	0,1087	6,68	0,0925	0,0310	1,91
325	1346	4,13	1021	569	1,75
487	1574	3,22	1086	797	1,63
621	1617	2,60	0996	840	1,35

Såsom av tabellen framgår, har $p-c$ ett maximum, då ytterkoncentrationen är 0,15 mol.

Att förhållandet mellan cellens osmotiska arbete och ytterkoncentrationen skulle ändra sig, först då det största arbetet uppnåtts. är ju högst otroligt, och man ser också av den sista tabellen, att en ändring äger rum från koncentration till koncentration.

Betraktar man nu de resultat, man erhållit genom undersökningar i naturen, finner man en fullkomlig motsvarighet till de STANGE'ska resultaten. Att strandväxter, som stå i salthaltig jordmån, ha ett högt osmotiskt tryck, är en känd sak. Här i Sverige ha vi ej någon ståndort med hög salthalt, så att några extrema förhållanden inträffa ej här.

Jag återger några av de värden, som rektor BOHLIN funnit vid undersökning av växter vid Ålands hav.

Tab. XV.

Namn	Osm. tr.
Glaux maritima	7,8
Potentilla anserina	7,2
Spiræa Ulmaria	7,0
Triglochin maritimum	7,2
Elymus arenarius	7,0
Polygonum aviculare	7,8
Atriplex patula	7,0
Valeriana officinalis	7,0
Stellaria media	7,2

Om man sätter salthalten i Ålands hav till omkring 3 promille, så har detta ett osmotiskt tryck av omkring 2 atm., vilket alltså skulle framkalla ett tryck av mellan 7 och 8 atm. i cellsaften. Jämföres detta resultat med de av STANGE experimentellt vunna, så märker man, hur väl de båda resultaten stämma.

Vill man emellertid undersöka mera extrema förhållanden, bör man undersöka tropikernas växtvärld. Detta ha bland andra FITTING[10] och FABER[8] gjort. Den förre har gjort en serie glänsande undersökningar i afrikanska öknar, den senare har undersökt mangroveskogarna.

PRINGSHEIM[18] har visat, att växter, som erhålla dålig kvävenäring, få ett relativt högt osmotiskt tryck. Andra författare påvisa, att ökad kvävegödning medför högre osmotiskt tryck. Att man kan erhålla två så diametralt motsatta resultat, förklaras därigenom, att det i första fallet inträder fullkomligt sjukliga förändringar i växten; den blir etiolerad. I allmänhet är det nog så, att väl närda växter ha högre cellsaftkoncentration att sämre närda, bara undernäringen ej understiger ett visst minimum.

Här finna vi åter ett fall, då resultaten av olika faktorers inverkan helt eller delvis täcka hvarandra; vi se, hur ett och samma medel i olika mängder kan verka fullkomligt olika.

Ett exempel på detta kan följande fall vara. Om vi jämföra plantor växande på en *Sphagnum*-mosse, vilken som bekant är mycket näringsfattig, med individer växande i kärr, där

näringslösningarna ha en relativt hög salthalt, isynnerhet om vattnet är stagnerande, borde ju dessa ha ett högre osmotiskt tryck.

Sammanställer jag försöksresultaten får jag följande tabeller.

Tab. XVI.

Namn	Osm. tr.
Comarum palustre . . .	4,8
Menyanthes trifoliata . .	3,6
Vaccinium vitis idæa . .	3,6
Rubus saxatilis	3,6
Spiræa Ulmaria	3,6

Tab. XVII.

Namn	Osm. tr.
Calluna vulgaris	3,0
Spiræa Ulmaria	3,0
Myrtillus uliginosa . . .	2,4
Empetrum nigrum . . .	2,4
Rubus chamæmorus . . .	3,0
Rhynchospora alba . . .	3,0
Drosera longifolia	2,4
Carex rostrata	3,6
Vaccinium oxycoccus .	3,0
Andromeda polifolia . .	2,4
Eriophorum vaginatum .	2,4
Scheuchzeria palustris . .	3,6
Menyanthes trifoliata . .	2,4
Ledum palustre	2,4

Tabell XVI upptar växter från ett alkärr, tabell XVII från en *Sphagnum*-mosse. Om man tar medeltalet av resp. tabellers värden, så finner man, att växterna på mossen ha omkring 1 atm. högre osmotiskt tryck än växterna i kärret.

CAMILLE MONTFORT[17] har i dagarna publicerat en avhandling rörande högmosseväxternas xeromorfi. Att högmosseväxter äro xerofyter, har man ansett vara en alldeles självklar sak, mycket beroende på, att SCHIMPER[21] var den, som först framförde denna xerofytteori, och stödd på hans auktoritet har den blivit antagen och utnyttjad. Emellertid har nu MONTFORT efter allt att döma lyckats vederlägga denna teori i dess anatomiska och morfologiska delar. Den SCHIMPER'ska teorien skulle dock ha ett visst berättigande, om det visade sig, att högmosseväxterna vore xerofyter åtminstone i osmotiskt hänseende.

Jag har dock här visat, att högmosseväxterna äro mikroosmoter, och de förhålla sig även i detta hänseende som helo-

och hydrofyter, ja, de ha i de flesta fall ett ännu lägre tryck än dessa, beroende på saltfattigheten i substratet.

Man kan sammanfatta resultatet av undersökningarna angående salthaltens inverkan på koncentrationen av cellsaften på följande vis.

Då ej abnorma tillstånd, åstadkomna genom giftverkan, undernäring eller dylikt, framkalla ett oväntat osmotiskt tryck, utan det gäller normala fall, stiger det osmotiska trycket i cellsaften med det omgivande mediets koncentration.

Ett mycket vackert bevis för denna regel lämnar FABER[8] i sin avhandling om Mangrovevegetationen. Han har lyckats påvisa, att det osmotiska trycket i trädens vävnader växlar periodiskt med ebb och flod i närheten av flodmynningen. Vid flod, då det salta havsvattnet tränger upp till Mangroveskogen, stiger osmotiska trycket; vid ebb, då det saltfattiga flodvattnet tar överhand, minskas cellsaftens koncentration.

Jag har nu sökt visa ståndortsfaktorernas inverkan på och innerliga samband med växlingarna av det osmotiska trycket hos på olika ståndort växande individer.

De ormotiska förhållandena hos växtsamhällena framgår av följande sammanfattning.

I skogar ha trädens övre grenar och blad ett större osmotiskt tryck än de undre grenarna och deras blad.

De träd, som växa i ängsskogarna, ha i allmänhet lägre osmotiskt tryck än sådana växande i hedskogar.

Rishedarnas växter visa oftast de högsta osmotiska trycken, medan däremot rismossarnas ha ett synnerligen lågt osmotiskt tryck. Gräshedar förhålla sig i osmotiskt hänseende såsom rishedar. Ängarnas växter uppnå merendels ett medelmåttigt högt osmotiskt tryck.

Mikrosmotiska äro de typiska helo- och hydrofytiska samhällena, till vilka då även mossarna få räknas. Halofyterna ha, även om de ej äro extremt utbildade, ett relativt högt osmotiskt tryck. Högsta trycket finna vi hos växter på hällmarker, vilka ju egentligen ej äro annat än ytterlighetsformer av hedar. I synnerhet hos de på kalkhällmarker växande individerna är osmotiska trycket särskilt högt. Detta tryck beror antagligen på växtens reaktion mot kalkhällmarkens höga temperatur och ej på kalkhalten i substratet. KRAUS[52] har nämligen visat, att kalk i stort sett ej har någon inverkan på det osmotiska trycket.

Denna avhandling avser, såsom jag redan förut framhållit, endast att utgöra en orientering på detta synnerligen litet bearbetade område, där så många intressanta frågor vänta på noggrannare utredning.

Innan jag slutar, ber jag att till rektor KNUT BOHLIN få framföra mitt varma tack för hans vänlighet att ställa sitt material till mitt förfogande.

Stockholm i november 1918.

Litteraturförteckning.

1. ARRHENIUS, O., und SÖDERBERG, E. Der osmotische Druck der Hochgebirgspflanzen. Svensk Botanisk Tidskrift, 1917, Bd 11, H. 3—4.
2. BRICK, C. Beiträge zur Biologie und vergleichenden Anatomie der baltischen Strandpflanzen. Schriften der Naturforschenden Gesellschaft in Danzig, 1888, Bd 7, H. 1, Neue Folge.
3. CAVARA, F. Risultati di una serie di ricerche crioscopiche sui vegetali. Contrib. Biol. veget. 1905, 4 Bd. Referat i Bot. Centrbl. 1907, 104.
4. DIXON, H. H., and ATKINS, W. R. G. On Osmotic Pressure in Plants and on a Thermo-Electric Method of Determining Freezing-Points. The Scientific Proc. of the Royal Dublin Soc., Vol. XII, New series, 1909—10.
5. DRABBLE, E. and H. The relation between the osmotic strength of cell sap in plants and their physical environment. Biochem. Journ. 2 1907.
6. DRABBLE, E., and LAKE, H. The osmotic strength of cell sap. The New Phytologist, Vol. IV, 1905.
7. DU RIETZ, G. E., FRIES, TH. C. E., und TENGWALL, T. H. Vorschlag zur Nomenklatur der soziologischen Pflanzengeographie. Sv. Bot. Tidskr. 1918, Bd 12, H. 2.
8. FABER, F. C. VON. Über Transpiration und osmotischen Druck bei Mangroven. Ber. d. deutsch. Bot. Ges. XXXI, 1913.
9. FALCK, K. Iakttagelser öfver Alfvarvegetationen på Öland, särskildt med hänsyn till alfvarväxternas osmotiska tryck. Sv. Bot. Tidskrift 1913 Bd 7, H. 4.
10. FITTING, H. Die Wasserversorgung und die osmotischen Druckverhältnisse der Wüstenpflanzen. Ein Beitrag zur ökologischen Pflanzengeographie. Zeitschr. f. Bot., Jhrg. 3, H. 4, 1911.
11. HANNIG, E. Untersuchungen über die Verteilung des osmotischen Druckes in der Pflanze in Hinsicht auf die Wasserleitung. Ber. d. deutschen Bot. Ges. XXX, 1912.
12. KRAUS, S. Über den Nanismus unserer Wellenkalkpflanzen. Verhdlg phys.-med. Ges. Würzburg, 1906, N. F. 38.
13. LIDFORSS, B. Die wintergrüne Flora. Kungl. Fysiografiska Sällskapets Lund Handlingar XVII, N. F. 1906.
14. LIVINGSTON, B. E. The relation of desert plants to soil moisture and to evaporation. Carnegie Inst. Publ. N:o 50.
15. LUNDEGÅRDH, H. Växterna på krigsstigen och i fredliga värv. Alb. Bonnier, Stockholm, 1917.

16. MAXIMOW, N. A. Chemische Schutzmittel der Pflanzen gegen Erfrieren, I, II und III. Ber. d. deutsch. Bot. Ges., Bd XXX, 1912.
16 a. ——. Experimentelle und kritische Untersuchungen über das Gefrieren und Erfrieren der Pflanzen. Jahrb. f. wiss. Bot., Bd 53, Leipzig 1914.
17. MONTFORT, C. Die Xeromorphie der Hochmoorpflanzen als Voraussetzung der »physiologischen Trockenheit» der Hochmoore. Zeitschr. f. Bot., Jhrg. 10, H. 5—6, 1918.
18. PRINGSHEIM, E. Wasserbewegung und Turgorregulation in welkenden Pflanzen. Jahrb. f. wiss. Bot. 43, 1906.
19. RIVETT, A. C. D. Neutral salt action as exhibited in the freezing points of mixtures in aqueous solution. Medd. fr. K. Vet.-akad:s Nobelinstitut, Bd 2, No. 9.
20. STANGE, B. Beziehungen zwischen Substratconcentration, Turgor und Wachsthum bei einigen phanerogamen Pflanzen. Bot. Zeitung, Jhrg. 50, 1892.
21. SCHIMPER, A. F. W. Pflanzen-Geographie auf physiologischer Grundlage. Gustav Fischer, Jena 1898.
22. ÅKERMAN, A., und JOHANSSON, Hj. Beiträge zur Kenntnis der Kälteresistenz des Winterweizens. Zeitschr. f. Pflanzenzüchtung, Bd 5, 1917.

Tryckt den 11 februari 1919.

Uppsala 1919. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 5. N:o 16.

On the activity-coefficient for ions.

By

NIELS BJERRUM.

With 1 Figure in the text.

Communicated by H. G. Söderbaum and H. v. Euler.

1. In the year 1887 Arrhenius enounced his famous hypothesis according to which the ions in a solution of electrolytes are present in the solution in the free state. During the 26 years passed since then this hypothesis has become an indispensable part of physics and chemistry, and even to-day it acts as a fruitful working hypothesis thus showing the powerful richness and force of the original conception. In the course of time, however, several difficulties have been attending this hypothesis especially in explaining the properties of strong electrolytes. But after the works[1] of later years these difficulties appear to vanish when considering the effects that must be produced on the properties of the solutions of electrolytes by the electric forces between the ions. The greatness of these effects may be indicated by means of coefficients expressing the relation between the real value of the property in question and the value the property should have held supposing the electric forces did not act between the ions. Thus the *activity-coefficient* f_a indicates the effect of the interionic forces on the activity of the ions; the *conductivity-coefficient* f_μ indicates the

[1] S. my lecture given at the 16. Scandinavian Scientist' Meeting, p. 226. German in Zeitschr. f. Elektrochem. **24**, 321 (1918).

influence of the interionic forces on the conductivity; *the osmotic coefficient* f_o indicates the influence of the interionic forces on the osmotic pressure, etc.

2. It is of great importance to calculate the values of these coefficients from the point of view of our kinetic conceptions of the solutions and to deduce relations between them. And it is of no less importance to determine the values of these coefficients experimentally.

MILNER[1] has formed a theory as to the osmotic coefficient. This theory does not lead to a simple expression of the coefficient; but it has enabled MILNER by numerical calculation to approximately determine the value of the coefficient in the case of an electrolyte composed of monovalent ions up to the concentration 0,2 molar. MILNER's calculated values are with a fair approximation rendered by the formula

$$1 - f_o = 0{,}27\sqrt{c}\,, \qquad (1)$$

in which c is the molar concentration. This may be seen from Table I.

If we suppose that the strong electrolytes are completely dissociated in ions we may determine the value of the osmotic coefficient by means of freezing-point determinations. From NOYES's and FALK's excellent exposition[2] it thus results that the osmotic coefficient of all electrolytes with monovalent ions may, with a fair approximation, be rendered by the formula

Table I.

Value of $1 - f_o$.

c	$1 - f_o$ according to MILNER	$0{,}27\sqrt{c}$	$0{,}17\sqrt[3]{c}$
0,0001	0,0028	0,0027	
0,001	0,0087	0,0085	
0,01	0,0265	0,027	0,037
0,1	0,081	0,085	0,079
0,2	0,112	0,121	0,099

[1] Phil. Mag. (6) **23**, 551 (1912); **25**, 743 (1913).
[2] Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1011 (1910).

$$1 - f_o = k \sqrt[3]{c}, \qquad (2)$$

in which k varies between 0,146 and 0,225 the mean being 0,17.

This formula, no doubt, does not agree with MILNER's values, but within the limits of concentration where both experiments and MILNER's calculation are fairly reliable viz. 0,01 m — 0.1 m the agreement is a rather fair one, as seen from Table 1. This fact must be looked on as a support of the assumption that the strong electrolytes are *completely dissociated* or, at any rate, are much more dissociated than originally assumed.

When the formula of the osmotic coefficient is known, the formula of the activity-coefficient may be deduced by means of the following thermodynamic relation:

$$f_o + c\frac{df_o}{dc} = 1 + c\frac{dln f_a}{dc}. \qquad (3)$$

If this be combined with (2) the following expression is obtained:

$$ln f_a = -4k\sqrt[3]{c}. \qquad (4)$$

In the case of potassium chloride we have

$$1 - f_o = 0{,}146\sqrt[3]{c}. \qquad (5)$$

From this we obtain:

$$\log f_a = -0{,}25\sqrt[3]{c}.$$

This formula can be controlled by measurements of concentration-cells. In the case of potassium chloride I obtained, in this way, a confirmation of the formula as far as 0,01 and 0,1 molar solutions are concerned.

3. It would be of great value to get a relation between the conductivity-coefficient and the other two coefficients. Last year this was tried from two different quarters. But in my judgment the results obtained are not correct.

MILNER[1] has tried to show that the conductivity-coefficient must equal P/P_o, where P is a quantity which he calls

[1] Phil. Mag. (6) **35**, 352 (1918).

the pressure of the free ions, and P_o the osmotic pressure which would be had if no ionic forces were acting. MILNER was not able clearly to conceive what his P means experimentally; but in my apprehension there is no doubt but that P/P_o must equal the activity-coefficient. If MILNER's result is right then the conductivity-coefficient must be equal to the activity-coefficient, and the hitherto general use of the conductivity-coefficient, »conductivity dissociation-degree», on calculating chemical equilibriums, etc. would be justified not only with weak electrolytes, which actually are imperfectly dissociated, but also with the strong completely dissociated electrolytes. This result, however, should be held in some mistrust the experimental data before us showing that undoubtedly a certain proportionality is found between f_μ and f_a, but that f_μ as a rule is somewhat nearer to 1 than is f_a. A critical examination of MILNER's argumentation, at which Professor N. BOHR lent me valuable assistance, convinced me that the line of argument is not right. First, MILNER's expressions for the number of »views» which enter and leave the configuration P in the time τ are wrong. Secondly, MILNER is not right in identifying u_o with the experimentally determined conductivity at zero concentration. It is hardly possible, I think, to obtain a result by pursuing MILNER's path.

Another work is due to INANENDRA CHANDRA GHOSH.[1] He tries to show that

$$i = n\,(1 + {}^1/_3\, ln f_\mu) \tag{6}$$

in which i is VAN HOFF's old coefficient and n the number of ions in the electrolyte. As f_o equals i/n GHOSH's relation may be written

$$f_o = 1 + {}^1/_3\, ln f_\mu. \tag{7}$$

GHOSH assumes that the electricity is conducted only by those ions the kinetic energy of which is greater than the average potential of the interionic forces per ion. Here potential is the work which must be *done* to separate the ions. This bold and, in my opinion unwarranted assumption gives GHOSH

[1] Journ. Chem. Soc. **113**, 449, 627, 707 (1918).

$$f_\mu = e^{-\frac{A}{nRT}} \tag{8}$$

Here A is the potential of the ionic forces per gram-molecule. As A further is equal to the virial of the interionic forces we have according to CLAUSIUS, for the osmotic pressure of the ions P:

$$P.V = n\,RT - {}^1/_3\,A, \tag{9}$$

which by combination with (8) gives:

$$i = \frac{PV}{RT} = n(1 + {}^1/_3\,ln\,f_\mu). \tag{10}$$

On combining formula (7) with (2) and (4) the following formula may be deduced:

$$ln\,f_a = {}^4/_3\,ln\,f_\mu. \tag{11}$$

This result agrees better with experiments than $f_a = f_\mu$; this better agreement, however, can hardly make GHOSH's bold assumptions probable.

GHOSH shows that formula (8) gives the proper value of f_μ when calculating A in the following way: We imagine the ions in a binary electrolyte arranged like the atoms in a potassium chloride crystal, and the ions in a ternary electrolyte like the ions in a fluorspar, and we further assume that the ions from each salt-molecule form a completely saturated electric doublet. I am not, on this occasion, going to enter more fully upon these singular assumptions; I only want to state that the formulae for f_μ as established by GHOSH fit so well, that we may hope, perhaps, to be able to deduce them from more reasonable assumptions than those of GHOSH. I cannot but think that the right theory of the influence of the interionic forces on the conductivity of the ions is still wanting. Of the theories proposed as yet that of HERTZ,[1] in my opinion, is the only stringent one, but the thorough carrying out of it has until now failed.

[1] Ann. der Physik (4) **37**, 1 (1912).

4. When trying to determine experimentally the value of the activity-coefficient f_a for an ion, various difficulties are thrown in one's way.

First, it is difficult to make sure that the electrolyte is *really completely ionized* or, if that is not the case, to determine its degree of dissociation. If the molar conductivity of the electrolyte increases with decreasing concentration according to OSTWALD-WALDEN's valence rule it will, however, be natural, as I have developed formerly, to presume complete dissociation. In many cases this point may be investigated by means of spectro-photometric measurements the colour of the ions being, to a rather high degree, independent of the interionic forces and, on the other side, greatly changing when the ions combine chemically together.

Secondly, it is not possible, even if the ionconcentration is known, to state with certainty *what the activity of the ion would have been if the interionic forces did not exist.* This difficulty particularly manifests itself in concentrated solutions. As the measure of the activity one should, most likely, take neither the mol number per litre nor the mol number per 1000 g of water but what is known as the mol fraction

$$x = \frac{n}{n + n'} \tag{12}$$

where n is the mol number of the solute and n' the mol number of the solvent. We shall designate this mol fraction as x-concentration. As to the justification of putting the activity equal to the x-concentration we may for instance refer to the excellent exposition of ideal solutions in ALEX. FINDLAY's book: The osmotic pressure.

Thirdly, *the water content of the ions* in the solution must be considered. When the ions form hydrates in solution the consequence is that the x-concentrations of the ions will be smaller than they would have been without the hydration. This effect of hydration is well known and frequently discussed. There is, however, another effect of hydration which has not as yet been taken into account; although it is rather of greater importance than the former effect. If we want to determine the activity of an ion by means of potential measurements, say with metal or hydrogen electrodes or with mercurous chloride

electrodes, we obtain for a hydrated ion by means of the ordinary NERNST formula not a measure of the activity of the ion itself but only of the activity of the ion without water. If the ion contains m H_2O we should to obtain the measure of the activity of the very ion-hydrate multiply the activity of the ion without water, which we may call A, by the activity of the water to the m:th power. We have a good measure of the activity of the water in the vapour pressure of the solution p divided by the vapour pressure of pure water p_o. So the activity of the actual ion may be put at

$$a = A\left(\frac{p}{p_o}\right)^m. \qquad (13)$$

Strange to say no account has till now been taken of this correction in spite of the fact that at the electrometric determination of the hydrogen-ion-concentration, so frequently used of late, it has a rather considerable greatness the hydrogen-ion being very strongly hydrated. The measurement of the potential of a hydrogen-electrode in a solution does not directly give us either the hydrogen-ion-concentration or the hydrogen-ion-activity, but only a calculative quantity which may be designated as the activity of the dehydrated hydrogen-ion. It is only for want of due consideration of this fact that the conclusion that the hydrogen-ion-activity increases by plentiful addition of neutral salts to hydrochloric and other strong acids has been arrived at.[1] This corrrction should also be made in the case of activity determinations founded on the solubility of salts.

Fourthly, the exact determination of ion-activities in concentrated solutions is rendered difficult by the *association of the water*, which is of importance on calculating the x-concentration, and which is not properly known. In the following this association is, as a rule, left out of consideration. To illustrate the fault thus committed the calculation in a single case is carried through on the supposition of a complete association into double molecules.

5. If the apparent activity-coefficient F_a is meant for an activity-coefficient calculated by dividing the activity of the

[1] Comp. for instance HARNED: Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2460 (1915), **38**, 1986 (1916).

dehydrated ion A by the concentration c indicated in mols per 1000 g of water, the true activity-coefficient f_a being understood to mean the activity-coefficient which is due to the electric interionic forces then:

$$F_a \cdot c \cdot \left(\frac{p}{p_o}\right)^m = x \cdot 55{,}5 \cdot f_a, \qquad (14)$$

both the right and left side of the equation being expressions of the activity of the ion-hydrate. The factor 55,5 arises from the fact that at zero concentration, when F_a, f_a and p/p_o equal 1, we have $c = x\frac{1000}{18{,}02} = x \cdot 55{,}5$.

If we are dealing with a binary electrolyte completely dissociated and call the activity-coefficients of the two ions F_a' and F_a'' and f_a' and f_a'' respectively and the number of water molecules in the ions m' and m'', we get by insertion in (14):

$$F_a' \cdot c \cdot (p/p_o)^{m'} = \frac{c}{55{,}5 + 2c - (m' + m'')c} \cdot 55{,}5 \cdot f_a', \qquad (15)$$

$$F_a'' \cdot c \cdot (p/p_o)^{m''} = \frac{c}{55{,}5 + 2c - (m' + m'')c} \cdot 55{,}5 \cdot f_a''. \qquad (16)$$

By logarithmic transformation these expressions give:

$$ln\, F_a' + m' ln\, p/p_o = ln f_a' - ln\,(1 - \frac{m' + m'' - 2}{55{,}5} \cdot c), \qquad (17)$$

$$ln\, F_a'' + m'' ln\, p/p_o = ln f_a'' - ln\,(1 - \frac{m' + m'' - 2}{55{,}5} \cdot c). \qquad (18)$$

Many of the experimental methods do not determine F_a' and F_a'' separately but their mean proportional

$$F_a = \sqrt{F_a' \cdot F_a''}. \qquad (19)$$

By adding together (17) and (18), introducing F_a, and further placing

$$f_a = \sqrt{f'_a \cdot f''_a} \text{ and } m = m' + m'' \qquad (20)$$

we get:

$$ln\, F_a + \frac{m}{2} \cdot ln\, p/p_o = ln\, f_a - ln\,(1 - \frac{m-2}{55{,}5}\, c). \qquad (21)$$

This universally valid equation may be simplified by the introduction of the following approximately valid relations:

$$ln\, p/p_o = -\frac{2\,c}{55{,}5} \text{ and } -ln(1 - \frac{m-2}{55{,}5}\, c) = \frac{m-2}{55{,}5}\, c, \qquad (22)$$

when we get:

$$ln\, F_a = ln\, f_a - \frac{2\,m-2}{55{,}5}\, c\,. \qquad (23)$$

Fig. 1 gives a view of the variations of the apparent activity-coefficient F_a in the case of a salt according as m has the values of 0, 1, 3, 5, 7, 10. In the calculation the assumption $\log f_a = -0{,}3\ \sqrt[3]{c}$ is made use of. We see that the value of F_a has a minimum and that the concentration at which this minimum is reached is the lower the more hydrated the salt is.

6. At present the degree of hydration of the ions is unknown, and it is not possible to use the above equations for the purpose of determining f_a from measurements of F_a. In the following, it has been tried, starting from measurements of F_a, to calculate the hydration of some electrolytes and ions on the assumption that it is permissible to extrapolate the formula of f_a applicable to diluted solutions:

$$ln\, f_a = -k\,\sqrt[3]{c} \qquad (24)$$

also to concentrated solutions. A further assumption used below is that the electrolytes are completely ionized.

The calculations themselves give us a certain opportunity of testing the accuracy of our assumptions as we ought to find a content of water decreasing very slightly with the concentration or remaining constant. In fact, even if the calculations

are made on solutions up to 4 normals, the activity of the water in the solutions will vary only 10 to 20 per cent., and this cannot alter the degree of hydration to any extent. In order that an alteration of the degree of hydration shall take place at all it is a condition that the ion exists in more than one form in the solution. Supposing, for instance, that at infinite dilution the hydration m H_2O results from there being

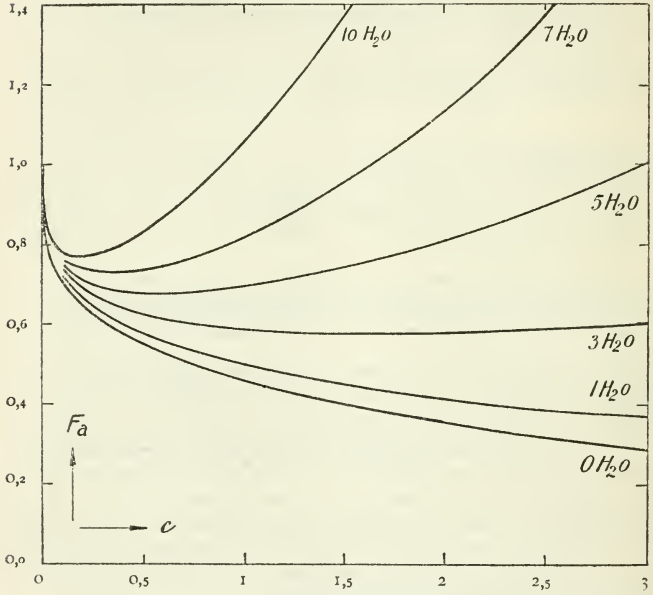


Fig. 1.

25 % with $m - 1$ H_2O, 50 % with m H_2O and 25 % with $m + 1$ H_2O, it is easy from the law of mass action to calculate that there will, when the activity of the water sinks 20 %, be 31 % with $m - 1$ H_2O, 49 % with m H_2O and 20 % with $m + 1$ H_2O, and the average degree of hydration will have altered only from m to $m - 0{,}11$. The greater the difference of the contents of water of the different hydrates existing in the solution, the

greater the alterations of the average degree of hydration, but the order of magnitude will always be something in the direction of the above calculated example.

7. The results of the following calculations have been that the ions of hydrochloric acid contain abt. 9 H_2O and the ions of potassium chloride abt. 2 H_2O. A calculation made for the hydrogen-ion alone gave 9 H_2O and for the chloride alone 2 H_2O. These results, when added together, giving 11 H_2O for the ions of hydrochloric acid, whereas the direct estimation was 9 H_2O, the calculations cannot be quite exact; but this was not to be expected either. According to calculations the following formulæ for the composition of the ions may be used with fair approximation:

$$H^+, 8\,H_2O, \quad Cl^+, 2\,H_2O, \quad K^+, 0\,H_2O.$$

If it should be taken into consideration that the water is associated, the hydrations would be somewhat higher. The particulars of the calculations will be given below.

The calculations

8. Table 2 contains calculations of the hydration of the hydrochloric acid. First column c indicates the concentration of the hydrochloric acid in mols per 1000 g of water; second column F_a (ELLIS) contains the values of the apparent activity of the ions of hydrochloric acid as calculated by ELLIS[1] from potential-measurements. On calculating these values ELLIS assumed F_a in the most diluted solution to equal f_μ. I have preferred to attribute to F_a in the most diluted solution such a value as to make the formula $\log F_a = -k\sqrt[3]{c}$, fit as well as possible for the values of c below 0,1. In this way I got the values of $-\log F_a$ indicated in the third column. The determination of $\log p/p_o$ is made from the values of the apparent activity-coefficient along the following line of way.

If the activity of each of the ions of hydrochloric acid equalled c, then

$$p/p_o = e^{-2c/55,5} \tag{25}$$

would apply thermodynamically.

[1] Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 737 (1916).

The activity of the ions being $c \cdot F_a$ a tension-coefficient F_p may be introduced defined through the following expression:

$$p/p_o = F_p \cdot e^{-2c/55{,}5}. \tag{26}$$

F_a and F_p are thermodynamically connected through the following equation:

$$2c\frac{d\,ln\,F_a}{dc} + 55{,}5\frac{d\,ln\,F_p}{dc} = 0. \tag{27}$$

If F_p is determined by means of (27), we shall at once have p/p_o by means of (26).

Starting from ELLIS's figures corrected as above indicated the following interpolation formulæ have been established for $-\log F_a$:

for $c < 0{,}1$: $\quad -\log F_a = 0{,}2 \cdot \sqrt[3]{c}$, (28)

for $0{,}1 < c < 1$: $-\log F_a = 0{,}0810 + c \cdot 0{,}141 - c^2 \cdot 0{,}138$, (29)

for $1 < c$: $\quad -\log F_a = 0{,}247 - c \cdot 0{,}170 + c^2 \cdot 0{,}0092$. (30)

Column 4 (Table 2) states the values of $-\log F_a$ according to these formulæ. When introducing these expressions for $-\log F_a$ in (27), integrating and using (26) the following formulæ for $\log p/p_o$ are obtained:

for $c < 0{,}1$: $\quad -\log p/p_o = 0{,}01566\,c(1 - 0{,}115\sqrt[3]{c})$, (31)

for $0{,}1 < c < 1$: $-\log p/p_o = 0{,}01566\,c(1 - 0{,}161c + 0{,}212c^2) - 0{,}00006$, (32)

for $1 < c$: $\quad -\log p/p_o = 0{,}01566\,c(1 + 0{,}196c - 0{,}0141c^2) - 0{,}0022$. (33)

The values of $-\log p/p_o$ calculated by means of these formulæ are given in column 5. In column 6 are given the values of $-\log f_a$ that are calculated according to the formula

Table 2.

Hydration of hydrochloric acid according to ELLIS's activity-measurements at 25°.

c	F_a (ELLIS)	$-\log F_a$	$-\log F_a$ calculated	$-\log p/p_0$	$-\log f_a$	m
0,00168	0,988	0,0238	0,0238			
0,002	0,987	0,0242	0,0252			
0,005	0,971	0,0313	0,0342			
0,01	0,947	0,0422	0,0430			
0,02	0,918	0,0557	0,0542			
0,05	0,874	0,0770	0,0736			
0,10	0,843	0,0927	0,0930			
0,20	0,818	0,1057	0,1037			
0,30	0,804	0,1132	0,1132			
0,50	0,793	0,1192	0,1170	0,00756	0,159	8,5
0,75	0,820	0,1047	0,1090	0,01168	0,182	9,0
1,00	0,857	0,086	0,086	0,01634	0,200	9,0
2,00	1,186	−0,056	−0,057	0,0398	0,252	9,5
4,484	2,228	−0,329	−0,329	0,1098	0,330	7,6
					mean:	8,7

$-\log f_a = 0{,}2 \cdot \sqrt[3]{c}$. This formula applies according to (28) to f_a at weak concentrations as in this case we may put $f_a = F_a$, and we shall suppose that the same formula may be used at strong concentrations. Finally, column 7 shows m, the number of H_2O which, according to (21), must be bound to the ions of hydrochloric acid. It will be seen that the average number of bound water molecules is 9. Thus the hydrogen-ion and the chloride-ion bind 9 H_2O in all.

9. In order to determine the *hydration of the potassium chloride* another course should be taken the apparent activity-coefficient of the ions in this salt not having been measured. The hydration is calculated from the freezing-point-lowering of the potassium chloride. As the determinations of the freezing-points give us the activity of water and as this will allow us thermodynamically to calculate the apparent activity of the ions, the possibility of such calculation follows from the above

developments. We know that JONES and BILTZ already long ago determined hydrations of electrolytes starting from determinations of freezing-points, but their proceeding was rather rough. The following method is more exact:

Putting the melting heat of ice (Q) at

$$Q = 18{,}02\,(79{,}65 - 0{,}53\,t)\,, \tag{34}$$

t being the freezing-point-lowering, we obtain by integration of

$$\frac{d\ln p/p_o}{dt} = -\frac{Q}{R\,(273{,}1 - t)^2} \tag{35}$$

the following formula for $\log p/p_o$

$$\log p/p_o = -0{,}00421 \cdot t \cdot (1 + 0{,}00033\,t)\,. \tag{36}$$

In the case of an ideal solution of neutral molecules we have:

$$p/p_o = 1 - x. \tag{37}$$

In the case of an ideal solution of ions we may put:

$$p/p_o = (1 - x) f_p. \tag{38}$$

Here f_p is the tension-coefficient due to the interionic electric forces. f_p is thermodynamically connected with f_a by the following relation:

$$x\frac{d\ln f_a}{dx} + (1 - x)\frac{d\ln f_p}{dx} = 0. \tag{39}$$

If $\ln f_a = -k\sqrt[3]{x}$ we obtain by integration:

$$\ln f_p = k/4 \cdot x^{4/3} \cdot (1 + 4/7\,x + 4/10\,x^2 + \cdots) \tag{40}$$

For the ions of the potassium chloride we may put $\log f_a = -0{,}25\sqrt[3]{c}$; by introducing $c = x \cdot 55{,}5/2$ and by throwing away the higher powers of x in (40) we have:

$$\log f_p = 0{,}00225\, c^{4/3}. \qquad (41)$$

From (36), (38) and (41) we obtain:

$$-\log (1 - x) = 0{,}00421 \cdot t \cdot (1 + 0{,}00033\, t) + 0{,}00225\, c^{4/3}. \qquad (42)$$

x having been calculated by means of this equation m, the number of H_2O bound to the ions of the potassium chloride is to be obtained from the equation

$$x = \frac{2c}{55{,}5 + 2c - mc} \qquad (43)$$

$$\text{giving } m = 2 + \frac{55{,}5}{c} - \frac{2}{x}. \qquad (44)$$

Table 3 contains the results of such a calculation.

Table 3.

Hydration of the potassium chloride according to determinations of freezing-points.

c	t[1]	x	m
0,339	1,130	0,01212	(1,0)
0,428	1,404	0,01529	(— 0,2)
0,476	1,605	0,01755	(3,7)
0,704	2,283	0,02503	0,9
0,772	2,529	0,02821	2,1
1,00	3,286	0,03640	2,5
1,03	3,37	0,03811	3,4
1,989	6,46	0,07295	2,5
3,269	10,61	0,12c4	2,4
		mean:	2,3

The values of m as calculated for the most diluted solutions vary greatly; but it is also seen from (44) that a small in

[1] Values taken from LANDOLT-BÖRNSTEIN's table.

exactitude in the determination of c or t will have an influence on m that will be the greater the more diluted the solution is. On calculating a mean value of m leaving out the numbers of the three most diluted solutions, we obtain $m = 2{,}3$. According to this the potassium chloride contains abt. 2 H_2O.

10. Table 4 shows the results of a calculation of the hydration of hydrochloric acid from determinations of the freezing-points. We assume that f_a for the ions of hydrochloric acid at the freezing-point is determined by $-\log f_a = 0{,}25\sqrt[3]{c}$. According to MILNER's theory $-\log f_a$ at the freezing-point should be greater than at 25°, where we used $-\log f_a = 0{,}20\sqrt[3]{c}$. The calculation gives as a mean $m = 7{,}9$. This is somewhat less than calculated above from ELLIS's activity-measurements ($m = 8{,}7$). As experimental errors no doubt exercise a greater influence at the calculation starting from the freezing-point than at the calculation starting from the activity, I do not attach any weight to the smaller value.

Table 4.

Hydration of hydrochloric acid according to determinations of freezing-points.

c	t	x	m	m for $\log f_a = -0{,}20\sqrt[3]{c}$	m for t 1 % greater	m for $(H_2O)_2$
0,2443	0,888	0,00936	(15,6)	(12,0)	(20,0)	(16,8)
0,4598	1,67	0,01789	(10,9)	(8,6)	(13,1)	(11,6)
1,017	4,04	0,04356	10,7	9,5	11,6	11,6
1,563	6,57	0,07061	9,2	8,4	9,7	10,1
3,052	14,97	0,1546	7,2	6,9	7,5	7,9
4,064	23,05	0,2253	6,8	6,5	7,0	7,2
4,656	28,84	0,2704	6,5	6,3	6,7	6,8
		mean:	7,9	7,5	8,5	8,7

In order to be able to judge of the significance of the assumptions made at the calculation of m, we give in Table 4 values of m which are calculated on somewhat altered assump-

tions. Here m will be found calculated (1) for $\log f_a = -0{,}20\sqrt[3]{c}$ instead of $-0{,}25\sqrt[3]{c}$, (2) for t-values 1 % greater, (3) the m-values arrived at on the supposition that the molecules of the water all are associated into $(H_2O)_2$. In none of these cases the mean value of m will change more than 0,8.

The calculation of m for water associated into $(H_2O)_2$ is undertaken in the following way. As the water consists of double molecules $(H_2O)_2$ and the vapour consists of single molecules we have:

$$p/p_0 = \sqrt{1-x}\, f_p; \tag{45}$$

by combination with (36) and (41) this expression gives:

$$-\log(1-x) = 2\,(0{,}00421 \cdot t \cdot (1 + 0{,}00033\, t) + 0{,}00225\, c^{4/3}). \tag{46}$$

When x is determined by this equation m is obtained from the equation

$$x = \frac{2c}{27{,}75 + 2c - \frac{m}{2}c}, \tag{47}$$

which gives

$$m = 4 + \frac{55{,}5}{c} - \frac{4}{x}. \tag{48}$$

11. As yet the *total* hydration of electrolytes only has been calculated. It is, however, possible to calculate the hydration of the *single* ions if only the apparent activity-coefficients of the single ions are known. These can be determined by means of measurements of the e. m. f. of cells of the following types:

metal/salt-solution I/salt-solution II/metal.

The difficulty in calculating the activity from such measurements lies in the elimination of the diffusion-potential between the solutions. The calculation of the hydration of the hydrogen-ion is made by means of HARNED's[1] measurements of cells of the type:

[1] Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2460 (1915); **38**, 1986 (1916).

Hg/HgCl, 1 *m* KCl/saturated KCl/*c m* KCl in 0,1 *m* HCl/H_2.

HARNED eliminated the diffusion-potential between saturated KCl and *c m* KCl in 0,1 *m* HCl by an empiric and in my opinion unwarranted method. I have preferred to calculate the diffusion-potential according to HENDERSON's formula. If E indicates the electrode-potential corrected for the diffusion-potential and E_o indicates the value of this potential for $c=0$ (hydrochloric acid without potassium chloride) the following equation applies to the determination of the apparent activity-coefficient F_a of the hydrogen-ion,

$$\log F_a - \log [F_a]_o = (E_o - E)/0{,}0591 . \qquad (49)$$

Here $[F_a]_o$ indicates the value of the activity-coefficient in hydrochloric acid without potassium chloride.

If we have a solution containing c_1 mols HCl and c_2 mols KCl per 1000 g H_2O, and if we suppose that the ions of the hydrochloric acid contain 9 H_2O and the ions of the potassium chloride 2 H_2O as found above, we have the following equation:

$$F_a \cdot c_1 \cdot (p/p_o)^m = c_1 \cdot \frac{55{,}5}{55{,}5 + 2c_1 + 2c_2 - 9c_1 - 2c_2} \cdot f_a . \qquad (50)$$

Here F_a is the apparent activity-coefficient of the hydrogen-ion, f_a the activity-coefficient originating from the interionic electric forces and m the number of water molecules in the hydrogen-ion. Both right and left sides of the equation express the activity of the hydrogen-ion-hydrate. From (50) we easily get:

$$\log F_a + m \log p/p_o = \log f_a - \log (1 - 7c_1/55{,}5). \qquad (51)$$

Applied to the solution of hydrochloric acid without potassium chloride (51) gives

$$\log [F_a]_o + m \log [p/p_o]_o = \log [f]_o - \log (1 - 7\, c_1/55{,}5). \qquad (52)$$

By subtraction of (52) from (51) and isolation of m we get:

$$m = \frac{\log F_a - \log [F_a]_o - \log f_a + \log [f_a]_o}{\log [p/p_o]_o - \log p/p_o} . \qquad (53)$$

From this equation m is calculated. $\log F_a - [\log F_a]_o$ is obtained by means of (49) of HARNED's potential measurements. For the calculation of $\log f_a$ and $\log [f_a]_o$ the following formula is used:

$$\log f_a = -0{,}2 \sqrt[3]{c_1 + c}; \qquad (54)$$

$\log p/p_o$ and $\log [p/p_o]_o$ are calculated from the freezing-points of the solutions by means of (36). By the latter calculation it is assumed that a solution containing 0,1 m HCl and c m KCl freeze at the same temperature as $(c+0{,}1)$ m KCl. Table 5 shows the results of the calculation.

Table 5.

Hydration of the hydrogen-ion according to activity-measurements. 25°.

c	c_1	c_2	E	Dif. pot.	$\log F_a - \log [F_a]_o$	$-\log f_a$	$-\log p/p_o$	m
0	0,1004	0	0,3495	0,0048		0,093	0,0015	
1,100	0,1004	1,143	0,3459	0,0024	0,020	0,212	0,0172	8,9
1,376	0,1004	1,441	0,3443	0,0022	0,044	0,238	0,0212	9,6
3,134	0,1004	3,474	0,3326	0,0014	0,229	0,296	0,0492	9,1
							mean:	9,2

HARNED makes his solutions by dissolving c mols KCl in 1 litre 0,1 m HCl. The value of c is given in column 1; in columns 2 and 3 c_1 and c_2 indicating mols HCl and KCl per 1000 gr H_2O are given, c_1 and c_2 are calculated from c on the assumption that the apparent molar volumes are for HCl 18 cm³ and for KCl 30 cm³. Column 4, E, shows the potentials as found by HARNED; column 5 the diffusion-potentials calculated according to HENDERSON[1]; in column 6 the values of $\log F_a - \log [F_a]_o$ calculated according to (49); in column 7 $-\log f_a$ calculated from the expression (54) and in column 8 $-\log p/p_o$

[1] See Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 58 (1911).

calculated according to (36). Finally in the last column the values of m calculated according to (53) are shown. The mean value of m 9,2 shows that the greater part of the water that is bound by the ions of the hydrochloric acid must be bound to the hydrogen-ion.

12. For the determination of the hydration of the chloride-ion HARNED's potential-measurements of the following combinations may be used:

$$\mathrm{Hg/HgCl},\ c\ m\ \mathrm{KCl/0{,}1}\ m\ \mathrm{KCl},\ \mathrm{HgCl/Hg}.$$

From these measurements HARNED rightly eliminated the diffusion-potential by means of NERNST's formula. For the determination of the apparent activity-coefficient of the chloride-ion we have

$$\log [F_a]_{c_1} - \log [F_a]_{c'_1} = \frac{E}{0{,}0591} \cdot \log c_1/c'_1. \qquad (55)$$

Here c_1 and c'_1 indicate the concentrations of the solutions used in mols KCl per 1000 g H_2O, and E is the potential corrected for the diffusion-potential. The calculation of m for the chloride-ion may be made according to the same formula (53) as used in the case of the hydrogen-ion. Table 6 contains the results of the calculations.

Table 6.

Hydration of the chloride-ion according to activity-measurements. 25°.

c	c_2	E corrected for Dif.-pot.	$\log [Fa]_c - \log [Fa]_{0,1}$	$-\log f_a$	$-\log p/p_0$	m
0,1	0,1005	0	0	0,116	0,0014	—
1,0	1,038	0,05340	—0,109	0,250	0,0143	1,9
1,9	2,020	0,06912	—0,133	0,310	0,0276	2,3
3,1	3,427	0,08247	—0,136	0,364	0,0468	2,5
					mean:	2,2

In column 1 is indicated c, the molar concentration of the potassium chloride (mols per litre) according to HARNED. Column 2 shows the values of c_2, the concentration of the potassium chloride in mols per 1000 g water. By this calculation of c_2 the apparent molar volume in the solution of the potassium chloride is put at 30 cm^3. Column 3 contains the results of HARNED's potential-measurements corrected for the diffusion-potential. Column 4 contains the values of $\log [F_a]_c - \log [F_a]_{0,1}$, calculated by means of (55). Column 5 contains the values of $-\log f_a$ calculated from the expression $0{,}25 \sqrt[3]{c}$. Column 6 contains the values of $-\log p/p_0$ calculated from determinations of freezing-points according to (36). Finally the last column contains the values of m calculated according to (53). The mean value is 2,2 after which the formula of the chloride ion must be supposed to be Cl, $2\,H_2O$.

Tryckt den 13 februari 1919.

Uppsala 1919. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 5. N:o 17.

Om Phagocytosens Reaktionshastighed.

Af

THORVALD MADSEN og TOMOMITSU WATABIKI (TOKYO)

(Fra Statens Seruminstitut, København.)

Med 3 Figurer i Teksten.

Først omkring Aarhundredeskiftet havde de serologiske Maalemetoder naaet en saadan Udvikling, at man med Udbytte kunde begynde paa at underkaste de mange Problemer, som Immunitetslæren frembyder, en indgaaende kvantitativ Bearbejdelse. Det første Arbejde af denne Art var ARRHENIUS' og MADSEN's Undersøgelser over Forholdet mellem Toxin og Antitoxin. Hvor uvant man den Gang var med at anlægge fysisk-kemiske Synspunkter paa disse Omraader, fremgik tydeligt af den hæftige Polemik, som dette Arbejde framkaldte. Imidlertid har en stor Række senere Undersøgelser, særlig af ARRHENIUS og fra det herværende Seruminstitut, godtgjort, hvor megen Klarhed der ad denne Vej er skabt paa et tidligere dunkelt Felt. ARRHENIUS' store sammenfattende Arbejde over *Immunochemien* viser bedst, i hvilken Udstrækning dette er lykkedes.

Disse Arbejder omhandler hovedsagelig Reaktionerne mellem opløselige Stoffer.

At *Celler* ogsaa er tilgængelige for en kvantitativ Bearbejdelse, fremgaar bl. a. af Undersøgelser over *Hæmolysen,* som i mange Tilfælde forløber som en Reaktion af 1:ste Grad. Her kan indskydes, at det samme er Tilfældet ved et Fænomen,

der har nogen Lighed hermed, nemlig *Desinfektionen* d. v. s. Mikrobers Afdøen ved Varme eller under Indvirkning af kemiske Stoffer (MADSEN og NYMAN, MARTIN og CHICK).

Her drejer det sig om Cellernes Afdøen under forskellige Forhold; ved det Fænomen, som er Genstand for nærværende Undersøgelse, *Phagocytosen,* gælder det en mere aktiv Side af de hvide Blodlegemers Livsfunktioner, nemlig deres Evne til at optage Mikrober i deres Indre.

Trods den dominerende Rolle, som Phagocytosen har haft i Diskussionen om Immunitetsproblemerne, er dens Reaktionsforløb aldrig blevet underkastet nogen systematisk Undersøgelse. En Række Forsøg af MADSEN og WULFF over Phagocytosens Afhængighed af Temperaturen skal vi senere komme tilbage til.

Vore Undersøgelser havde hovedsagelig til Hensigt at faa Rede paa den Hastighed, hvormed hvide Blodlegemer optager en Bakterieemulsion ved en Række forskellige Temperaturer. Phagocytosen undersøgtes baade efter Tilsætning af normalt eller specifikt Immunserum og uden dettes Tilstedeværelse (spontan Phagocytose).

I disse Forsøg indgaar altsaa 3 Komponenter: Mikrober, Leukocyter og Serum.

Som *Mikrober* anvendtes dels Staphylococcer, dels Colibaciller, i begge Tilfælde som en 24 Timers Agarkultur, opslemmet i en 0,9 % Chlornatriumopløsning.

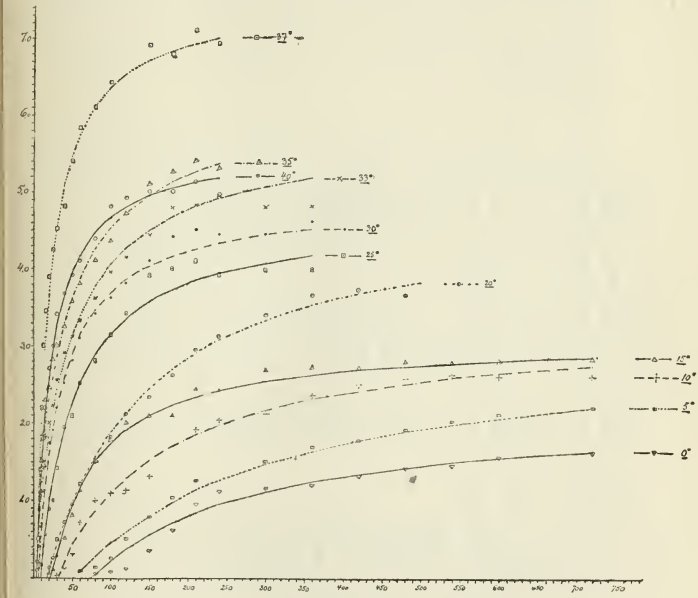
Leukocyterne stammede fra Heste. Blodet blev opfanget i en 1 % Natriumcitratopløsning i Forholdet 1 Del Blod til 3 Dele Citratopløsning, hvorefter man i Løbet af en Time lod det sænke sig ved almindelig Værelsestemperatur; den ovenstaaende gullige Vædske med Leukocyterne centrifugeres, disse vaskes 2 Gange med NaCl-opløsning og opslemmes derefter i Chlornatriumopløsning i det Forhold, at Leukocyterne fra 20 cc. af den ovenstaaende gullige Vædske fortyndes med 1 cc. NaCl-opløsning.

Som *Serum* benyttedes for *Staphylococcernes* Vedkommende Kaninserum baade fra normale Dyr (Normalserum) og fra Dyr, der var blevet behandlet med 4—5 intravenøse Injektioner af Kulturer af Staphylococcus albus (Immunserum).

For at undgaa det ufortyndede Serums stærkt agglutinerende Egenskaber overfor Staphylococcerne blev det altid anvendt i fortyndet Tilstand, i Reglen i Forholdet 1: 10.

For Colibacillernes Vedkommende benyttedes paa analog Maade Serum fra Geder, dels normale, dels immuniserede.

Selve Forsøget udførtes saaledes, at de 3 Komponenter, efter at have antaget Forsøgstemperaturen, blandedes i Forholdet 0,5 cc. Leukocytopslemning, 0.5 cc. Bakterieopslemning og 0,5 cc. Serumfortynding — i et lille Reagensglas, som derefter anbragtes i Vandbad ved Forsøgstemperaturen



Kurve 1.

under jævnlig Omrystning. Prøver blev dernæst udtagne med forskellige Intervaller og straks udstrøgne paa Objektglas, fixerede med Æther-Alkohol og farvede efter MANSON. Phagocytosetallet bestemtes efter Tælling af 100 polynucleære Leukocyter som det gennemsnitlige Tal Mikrober pr. Leukocyt.

Som Exempler anføres følgende Forsøg, der begge er udførte med Staphylococopslemning og Kaninimmunserum. Det første Forsøg (Tab. 1) strækker sig over et Temperaturinterval

Tab. 1.

Staphylokokker. Kaninimmunserum.

40°						37°						35°					
t (Min.)	Phago-cytose-tal	bim.		mon.		t (Min.)	Phago-cytose-tal	bim.		mon.		t (Min.)	Phago-cytose-tal	bim.		mon.	
		x obs.	x ber.	x obs.	x ber.			x obs.	x ber.	x obs.	x ber.			x obs.	x ber.	x obs.	x ber.
		5.60		*5.00*				*7.50*		*7.10*				*6.20*		*5.40*	
4	0.10	5.50	5.40	4.90	4.20	4	0.20	7.30	7.30	6.90	4.40	6	0.46	5.74	5.03	4.94	3.52
6	0.41	5.19	4.88	4.59	3.90	6	0.60	6.90	6.54	6.50	4.25	8	1.10	5.10	4.81	4.30	3.44
8	1.06	4.54	4.51	3.94	3.70	8	1.40	6.10	5.92	5.70	4.05	10	1.42	4.78	4.65	3.98	3.35
10	1.51	4.09	4.15	3.49	3.45	10	2.20	5.30	5.41	4.90	3.90	12	1.86	4.34	4.44	3.54	3.25
12	1.80	3.80	3.83	3.20	3.25	12	3.00	4.50	5.00	4.10	3.75	15	2.30	3.90	4.20	3.10	3.10
15	2.20	3.40	3.47	2.80	2.95	15	3.45	4.05	4.46	3.65	3.52	20	2.46	3.74	3.85	2.94	2.88
20	2.71	2.89	3.00	2.29	2.50	20	3.90	3.60	3.85	3.20	3.20	25	2.82	3.38	3.57	2.58	2.69
25	3.00	2.60	2.63	2.00	2.11	25	4.25	3.25	3.33	2.85	2.85	30	3.00	3.20	3.33	2.40	2.50
30	3.42	2.18	2.35	1.58	1.80	30	4.52	2.98	2.96	2.58	2.56	40	3.25	2.95	2.90	2.15	2.15
40	3.68	1.92	1.92	1.32	1.32	40	4.81	2.69	2.39	2.29	2.10	50	3.57	2.63	2.58	1.83	1.85
50	3.92	1.68	1.64	1.08	0.96	50	5.40	2.10	2.02	1.70	1.70	60	3.81	2.39	2.33	1.59	1.60
60	4.10	1.50	1.43	0.90	0.70	60	5.84	1.66	1.75	1.26	1.38	80	4.11	2.09	1.94	1.29	1.21
80	4.39	1.21	1.13	0.61	0.39	80	6.10	1.40	1.37	1.00	0.91	100	4.36	1.84	1.67	1.04	0.90
100	4.81	0.79	0.94	0.19	0.19	100	6.42	1.08	1.14	0.68	0.61	120	4.72	1.48	1.46	0.68	0.68
120	4.92	0.68	0.80	0.08	0.10	120	6.92	0.58	0.97	0.18	0.40	150	5.10	1.10	1.24	0.30	0.44
150	5.00	0.60	0.65	0		150	6,90	0.60	0.79	0.20	0.21	180	5.26	0.94	1.07	0.14	0.29
180	5.00	0.60	0.56			180	6.79	0.71	0.67	0.31	0.12	210	5.40	0.80	0.94	0	0.18
210	5.12	0.48	0.48			210	7.10	0.40	0.58	0		240	5.30	0.90	0.84	0.10	0.12
240	4.96	0.64	0.43			240	6.92	0.58	0.52					*K* = *0.00425*		*K* = *0.0063*	
		K = *0.00916*		*K* = *0.014*				*K* = *0.0077*		*K*. = *0.009*							

33°						30°						25°					
t (Min.)	Phago-cytose-tal	bim.		mon.		t (Min.)	Phago-cytose-tal	bim.		mon.		t (Min.)	Phago-cytose-tal	bim.		mon.	
		x obs.	x ber.	x obs.	x ber.			x obs.	x ber.	x obs.	x ber.			x obs.	x ber.	x obs.	x ber.
		5.80		*4.85*				*4.90*		*4.60*				*4.70*		*4.00*	
6	0.20	5.60	5.05	4.65	3.51	6	0.12	4.78	4.76	4.48	3.40	10	0.17	4.53	4.52	3.83	3.85
8	0.66	5.14	4.88	4.19	3.41	8	0.40	4.50	4.44	4.20	3.30	12	0.42	4.28	4.29	3.58	3.70
10	1.12	4.68	4.67	3.73	3.31	10	0.70	4.20	4.20	3.90	3.22	15	0.56	4.14	4.03	3.44	3.50
12	1.50	4.30	4.51	3.35	3.24	12	1.11	3.79	4.00	3.49	3.12	20	0.89	3.81	3.70	3.11	3.22
15	1.82	3.98	4.26	3.03	3.08	15	1.44	3.46	3.69	3.16	3.00	25	1.00	3.70	3.41	3.00	2.93
20	2.00	3.80	3.92	2.85	2.85	20	1.75	3.15	3.30	2.85	2.80	30	1.42	3.28	3.14	2.58	2.68
25	2.22	3.58	3.64	2.63	2.65	25	1.91	2.99	2.99	2.69	2.60	40	1.95	2.75	2.74	2.05	2.24
30	2.56	3.24	3.39	2.29	2.45	30	2.20	2.70	2.70	2.40	2.45	50	2.10	2.60	2.44	1.90	1.88
40	2.91	2.89	2.99	1.94	2.11	40	2.52	2.38	2.30	2.08	2.12	60	2.52	2.18	2.17	1.48	1.57
50	3.12	2.68	2.67	1.73	1.81	50	2.81	2.09	2.00	1.79	1.86	80	2.81	1.89	1.80	1.19	1.11
60	3.33	2.47	2.41	1.52	1.55	60	3.10	1.80	1.77	1.50	1.62	100	3.15	1.55	1.54	0.85	0.78
80	3.62	2.18	2.02	1.23	1.16	80	3.42	1.48	1.43	1.18	1.25	120	3.42	1.28	1.34	0.58	0.54
100	3.96	1.84	1.74	0.89	0.86	100	3.62	1.28	1.21	0.98	0.96	150	3.92	0.78	1.13	0.08	0.32
120	4.15	1.65	1.53	0.70	0.64	120	3.81	1.09	1.04	0.79	0.73	180	4.00	0.70	0.98	0	
150	4.44	1.36	1.30	0.41	0.42	150	4.10	0.80	0.87	0.50	0.49	210	4.10	0.60	0.85		
180	4.79	1.01	1.12	0.06	0.26	180	4.42	0.49	0.74	0.18	0.33	240	3.92	0.78	0.76		
210	4.82	0.98	0.99	0.03	0.17	210	4.50	0.40	0.65	0.10	0.22	300	3.98	0.72	0.63		
240	4.95	0.85	0.89		0.11	240	4.44	0.46	0.57	0.16	0.15	360	3.98	0.72	0.53		
300	4.79	1.01	0.74	0.06	0.033	300	4.44	0.46	0.47	0.16	0.07			*K* = 0.00477		*K* = 0.0077	
360	4.80	1.00	0.63	0.05	0.018	360	4.60	0.30	0.40	0.	0.03						
		K = 0.00398		*K* = 0.0065				*K* = 0.00656		*K* = 0.0058							

20°						15°						10°					
t (Min.)	Phago-cytose-tal	bim.		mon.		t (Min.)	Phago-cytose-tal	bim.		mon.		t (Min.)	Phago-cytose-tal	bim.		mon.	
		x obs.	x ber.	x obs.	x ber.			x obs.	x ber.	x obs.	x ber.			x obs.	x ber.	x obs.	x ber.
		4.90		*3.70*				*3.10*		*2.80*				*3.30*		*2.75*	
20	0.14	4.76	4.76	3.56	3.56	20	0 06	3.04	3.23	2.74	2.76	30	0.04	3.26	3.30	2.71	2.75
25	0.26	4.64	4.65	3.44	3.42	25	0.11	2.99	2.99	2.69	2.60	40	0.14	3.16	3.08	2.61	2.60
30	0 50	4.40	4.44	3.20	3.28	30	0.29	2.81	2.78	2.51	2.48	50	0.32	2.98	2.86	2.43	2.42
40	0.72	4.18	4.18	2.98	3.00	40	0.52	2.58	2.41	2.28	2.21	60	0.72	2.58	2.70	2.03	2.30
50	0.95	3.95	3.92	2.75	2.75	50	0.81	2.29	2.15	1.99	1.99	80	1.00	2.30	2.43	1 75	2.02
60	1.22	3.68	3.70	2.48	2.54	60	1.14	1.96	1.92	1.66	1.78	100	1.10	2.20	2.20	1.65	1.80
80	1.52	3.38	3.33	2.18	2.18	80	1 50	1.60	1.60	1.30	1.42	120	1.14	2.16	2 00	1.61	1.60
100	1 82	3.18	3.02	1.88	1.84	100	1.79	1.31	1.37	1.01	1.16	150	1.32	1.98	1.77	1.43	1.34
120	2.12	2.78	2.77	1.58	1.56	120	2.00	1.10	1.19	0.80	0.92	180	1.62	1.68	1.59	1.13	1.12
150	2.34	2.56	2.45	1.36	1.22	150	2.10	1.00	1.00	0.70	0.77	210	1.92	1.38	1.44	0.83	0.94
180	2.62	2.28	2.20	1.08	0.95	180	2.10	1.00	0.86	0.70	0.49	240	2.04	1.26	1.32	0 71	0.78
210	2.95	1.95	2.00	0.75	0.75	210	2.44	0.66	0.76	0.36	0.35	300	2.12	1.18	1.13	0.63	0.55
240	3.12	1.78	1.82	0.58	0.58	240	2 42	0.68	0.68	0.38	0.25	360	2.36	0.94	0 98	0.39	0.38
300	3.40	1.50	1.56	0.30	0.36	300	2.68	0.42	0.56	0.12	0.13	420	2.50	0.80	0.89	0.25	0.28
360	3.65	1.35	1.37	0.05	0.22	360	2.72	0.38	0.48	0.08	0.07	480	2.57	0.73	0.79	0.18	0.19
420	3.72	1.18	1.22	0	0.14	420	2.70	0.40	0.41	0.10	0.036	540	2.62	0 68	0.71	0.13	0.13
480	3.65	1.35	1.09	0.05	0.08	480	2.79	0.31	0.37	0.01	0.02	600	2.60	0.70	0.66	0.15	0.09
		$K = 0.00153$		$K = 0.0035$		540	2.77	0.33	0.33	0.03	0.01	720	2.60	0.70	0.56	0.15	0.045
						600	2.79	0 31	0.31	0.01	0.005	1440	2.69	0.61	0.30	0.06	0.006
						720	2.82	0.28	0.25			2160	2.75	0.55	0.21	0	
								$K = 0.00528$		$K = 0.0047$		2880	2.70	0.60	0.16	0.05	
														$K = 0.00214$		$K = 0.00259$	

5°						0°					
t (Min.)	Phago-cytose-tal	bim.		mon.		t (Min.)	Phago-cytose-tal	bim.		mon.	
		x obs.	x ber.	x obs.	x ber.			x obs.	x ber.	x obs.	x ber.
		3.10		*2.60*				*2.20*		*1.75*	
60	0.09	3.01	3.00	2 51	2.51	80	0.05	2.15	2.15	1 70	1.82
80	0.14	2.96	2.82	2 46	2.35	100	0.08	2.12	1.97	1.67	1.67
100	0.26	2.84	2.64	2 34	2.20	120	0,12	2.08	1.82	1.63	1.52
120	0.51	2.59	2.50	2 09	2.06	150	0.36	1.84	1.63	1.39	1.34
150	0.79	2.31	2.30	1.81	1.87	180	0 62	1.48	1.48	1.13	1.17
180	1.04	2.06	2 12	1.56	1.70	210	0.95	1.25	1.35	0.80	1.03
210	1 26	1.84	1.96	1.34	1.54	240	1.12	1.08	1.24	0.63	0.90
240	1.50	1.60	1 84	1.10	1.40	300	1.16	1.04	1.08	0.59	0.70
300	1.50	1.60	1.63	1,10	1.15	360	1.20	1.00	0 95	0.55	0.52
360	1.69	1 41	1.46	0.91	0.96	420	1.32	0.88	0.85	0 43	0.42
420	1 78	1.32	1.33	0.82	0.79	480	1.42	0.78	0.77	0.33	0.32
480	1.92	1.18	1.21	0.68	0.65	540	1.45	0.75	0.70	0.30	0.24
540	2.02	1.08	1.12	0 58	0.53	600	1.56	0.64	0.65	0.19	0.19
600	2.11	0.99	1.04	0.49	0.44	720	1.62	0.48	0.56	0.13	0.11
720	2.20	0.90	0.90	0.40	0.30	1440	1.75	0.45	0.30	0	0.005
1440	2.30	0.80	0.51	0,30	0.03	2160	1.75	0.45	0.21		
2160	2.42	0 68	0.36	0.18	0.003	2880	1.75	0.45	0.16		
2880	2.52	0.58	0.28	0.08	0.0003			*K* = *0.0021*		*K* = *0.0019*	
		K = *0.00117*		*K* = *0.0014*							

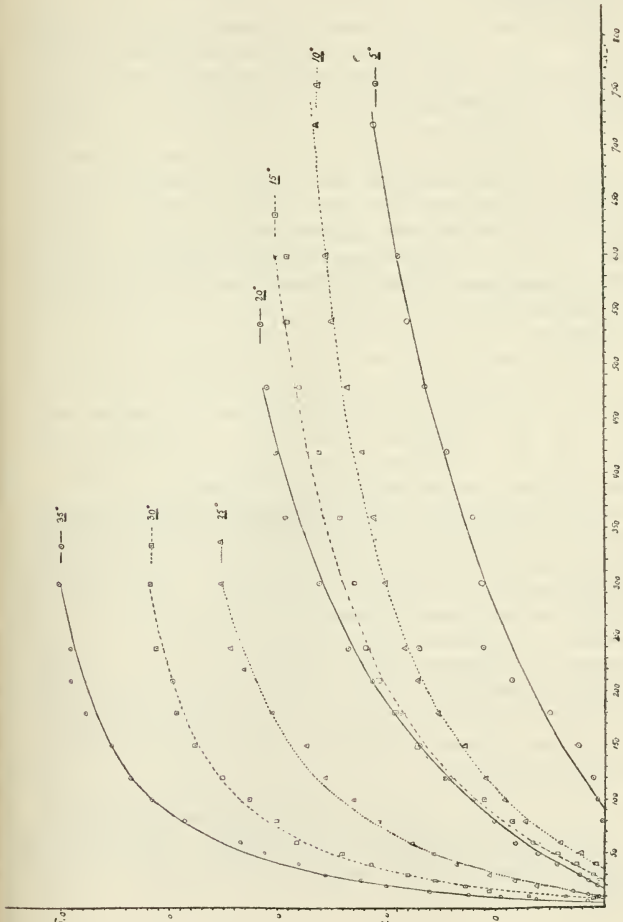
Tab. 2.

Staphylokker. Kaninimmunserum.

35°						30°						25°					
t (Min.)	Phago-cytose-tal	bim.		mon.		t (Min.)	Phago-cytose-tal	bim.		mon.		t (Min.)	Phago-cytose-tal	bim.		mon.	
		x obs.	x ber.	x obs.	x ber.			x obs.	x ber.	x obs.	x ber.			x obs.	x ber.	x obs.	x ber.
		5.50		*5.00*				*4.70*		*4.20*				*4.35*		*3.50*	
6	0.15	5.35	5.0	4.85	3.67	8	0.10	4.60	4.59	4.10	3.46	10	0.05	4.30	4.35	3.45	3.45
8	0.62	4.88	4.74	4.38	3.55	10	0.35	4.35	4.35	3.85	3.38	12	0.15	4.20	4.24	3.35	3.32
10	0.95	4.55	4.50	4.05	3.45	12	0.69	4.01	4.15	3.51	3.30	15	0.29	4.06	4.06	3.21	3.20
12	1.24	4.26	4.26	3.76	3.35	15	1.05	3.65	3.88	3.15	3.15	20	0.62	3.73	3.82	2.88	3.00
15	1.60	3.90	3.97	3.40	3.20	20	1.27	3.43	3.50	2.93	2.90	25	0.82	3.53	3.60	2.68	2.88
20	2.00	3.50	3.57	3.00	2.95	25	1.55	3.15	3.19	2.65	2.69	30	1.05	3.30	3.41	2.45	2.61
25	2.25	3.25	3.23	2.75	2.75	30	1.80	2.90	2.92	2.40	2.50	40	1.35	3.00	3.08	2.15	2.30
30	2.56	2.94	2.96	2.44	2.55	40	2.14	2.56	2.51	2.06	2.15	50	1.56	2.79	2.80	1.94	2.04
40	2.80	2.70	2.53	2.20	2.20	50	2.40	2.30	2.20	1.80	1.85	60	1.76	2.59	2.57	1.74	1.80
50	3.12	2.38	2.22	1.88	1.88	60	2.82	1.88	1.96	1.38	1.60	80	2.06	2.29	2.21	1.44	1.39
60	3.34	2.16	1.98	1.66	1.62	80	3.00	1.70	1.61	1.20	1.20	100	2.29	2.06	1.94	1.21	1.08
80	3.85	1.65	1.61	1.15	1.20	100	3.25	1.45	1.36	0.95	0.89	120	2.55	1.80	1.72	0.95	0.84
100	4.15	1.35	1.36	0.85	0.89	120	3.50	1.20	1.18	0.70	0.67	150	2.72	1.63	1.48	0.78	0.58
120	4.35	1.15	1.18	0.65	0.66	150	3.75	0.95	0.99	0.45	0.43	180	3.04	1.31	1.30	0.46	0.40
150	4.52	0.98	0.98	0.48	0.42	180	3.92	0.78	0.85	0.28	0.28	210	3.29	1.06	1.16	0.21	0.27
180	4.76	0.74	0.84	0.24	0.27	210	3.95	0.75	0.74	0.25	0.18	240	3.42	0.93	1.04	0.08	0.185
210	4.89	0.61	0.74	0.11	0.17	240	4.10	0.60	0.66	0.10	0.116	300	3.50	0.85	0.87	0	0.086
240	4.89	0.61	0.65	0.11	0.11	300	4.15	0.55	0.54	0.05	0.049			$K = 0.00317$		$K = 0.0053$	
300	5.00	0.50	0.53	0	0.045			$K = 0.0056$		$K = 0.0636$							
		$K = 0.00565$		$K = 0.0065$													

20°						15°					
t (Min.)	Phago-cytose-tal	bim.		mon.		t (Min)	Phago-cytose-tal	bim.		mon.	
		x obs.	x ber.	x obs.	x ber.			x obs.	x ber.	x obs.	x ber.
		4.75		*3.40*				*3.90*		*2.90*	
20	0.06	4.69	4.69	3.34	3.35	25	0.05	3.85	3.92	2.85	2.85
25	0 14	4.61	4.61	3.26	3.28	30	0 10	3.80	3.81	2.80	2.78
30	0.22	4.53	4.52	3.18	3.18	40	0.25	3.65	3.61	2.65	2.60
40	0.43	4.32	4.34	2.97	3.00	50	0.42	3.48	3.42	2.48	2.41
50	0.60	4.15	4.18	2.80	2.85	60	0.65	3.25	3.26	2.25	2.27
60	0 81	3.94	4.03	2.59	2.69	80	0.84	3.06	2.98	2.06	1.99
80	1.00	3.75	3.76	2.40	2.44	100	1.10	2.80	2.73	1.80	1.74
100	1.20	3.55	3.53	2.20	2.20	120	1.45	2.45	2.53	1.45	1.51
120	1.41	3.34	3.33	1.99	1.98	150	1.70	2.20	2.27	1 20	1.24
150	1.68	3.07	3.06	1 72	1.69	180	1 90	2.00	2.07	1.00	1.02
180	1.86	2.89	2.83	1.54	1.45	210	2.06	1.84	1.89	0.84	0.84
210	2.12	2.63	2.63	1.28	1.25	240	2.18	1.72	1.75	0.72	0 69
240	2.34	2.31	2.46	1.06	1.07	300	2.28	1.62	1.51	0.62	0.46
300	2.60	2.15	2.18	0.80	0.78	360	2.41	1.49	1.33	0 49	0.31
360	2.91	1.84	1.96	0.49	0.57	420	2.60	1 30	1.19	0.30	0 21
420	3.00	1.75	1.78	0.40	0.42	480	2.79	1 11	1:08	0.11	0.14
480	3.08	1.67	1.63	0.32	0.31	540	2.89	1.01	0.98	0.01	0 094
		$K = 0.00087$		$K = 0.00225$		600	2.89	1.01	0.90	0 01	0.063
								$K = 0.00148$		$K = 0.00288$	

10°						5°					
t (Min.)	Phago-cytose-tal	bim.		mon.		t (Min.)	Phago-cytose-tal	bim.		mon.	
		x obs.	x ber.	x obs.	x ber.			x obs.	x ber.	x obs.	x ber.
		3.35		*2.60*				*3.92*		*2.20*	
40	0.07	3.28	3.26	2.53	2.52	80	0 02	3.90	4.02	2.18	2.20
50	0.21	3.14	3.10	2.39	2.38	100	0 06	3.86	3.86	2 14	2.07
60	0.40	2.95	2.94	2.20	2.22	120	0.10	3.82	3 72	2.10	1.94
80	0.72	2.63	2 67	1.88	1.98	150	0 24	3.68	3.53	1.96	1.76
100	0.91	2.44	2 46	1.69	1.75	180	0.50	3.42	3.37	1.70	1.60
120	1.08	2.27	2 27	1.52	1.55	210	0.84	3.08	3.21	1.36	1.46
150	1.27	2.08	2.04	1.33	1.30	240	1.10	2.82	3.07	1.10	1.33
180	1.52	1.83	1.85	1.08	1.08	300	1.12	2.80	2.83	1.08	1.10
210	1.70	1.65	1 70	0.90	0.90	360	1.20	2.72	2.62	1.00	0.91
240	1.82	1.53	1.56	0.78	0.76	420	1.44	2.48	2.44	0.76	0.76
300	2.00	1.35	1.35	0.60	0.53	480	1.64	2.28	2 28	0.56	0.62
360	2.10	1.25	1.19	0.50	0 37	540	1.80	2.12	2.15	0 40	0 51
420	2.21	1.14	1.06	0.39	0.25	600	1.88	2.04	2.03	0.32	0.42
480	2.35	1.00	0.96	0.25	0.176	720	2.10	1.82	1.82	0.10	0.29
540	2.49	0.86	0.88	0.11	0.12	1440	2.10	1.82	1.13	0.10	0.03
600	2.54	0.81	0.81	0.06	0.085	2160	2.18	1.74	0.81	0,02	0.003
720	2.62	0.73	0 69	0		2880	2 20	1.72	0.64	0	
1440	2.60	0.75	0.38					$K = 0.00047$		$K = 0.0038$	
2160	2.52	0.83	0.26								
2880	2.50	0.85	0.20								
		$K = 0.00167$		$K = 0.0026$							



Kurve 2.

fra 40° til 0°, det andet fra 35° til 5° (Tab. 2). I første Kolonne er opført Tiden, *t*, i Minutter, i anden det tilsvarende Phagocytosetal.

Resultatet af disse Forsøg er grafisk gengivet paa Kurverne 1 og 2, hvor Tiden er obført langs Abcisseaksen med det tilsvarende Phagocytosetal som Ordinater. Hvert af disse Forsøg er gennemført paa samme Dag med samme Leukocyt- og Bakterieopslemning.

Man lægger for det første Mærke til, at Phagocytosen ikke begynder straks, men først efter en vis *Latenstid,* som vokser stærkt med aftagende Temperatur. Derefter forløber Processen først hastigt, senere med stigende Langsomhed, og synes derefter at naa et af Temperaturen afhængigt Maximum, som den ikke overskrider selv efter flere Døgns Forløb. Der findes altsaa en *Grænseværdi* for *Phagocytosen,* som er forskellig for hver Temperatur.

Søger man nu at danne sig en Forestilling on Lovene for Reaktionsforløbet, møder man den Vanskelighed, at Maalingerne ved disse med levende Celler udførte Forsøg er ret usikre, saa at man først efter mangfoldige Forarbejder naar till Resultater, der egner sig til en kvantitativ Bearbejdelse, og som alligevel afgiver Spillerum for en betydelig Vilkaarlighed.

Da Phagocytosen i alle Tilfælde naar en *Grænseværdi* svarende til et Maximum af Mikrober, som under de givne Betingelser optages pr. Leukocyt, kan man sætte dette Maximum som Udgangspunkt for Processen, idet det kan opfattes som et Udtryk for den Mænge Mikrober pr. Leukocyt, der er fri ved Processens Begyndelse, hvor Phagocytosetallet er 0. Denne Værdi er i Tabellerne opført øverst i de med x betegnede Kolonner med udhævet Tryk. Med det stigende Phagocytosetal aftager Antallet frie Mikrober, som ved Grænseværdien bliver 0, idet de øvrige Mikrober kan betragtes som værende udenfor Processen.

I de Tilfælde, hvor Processens Forløb viser, at Endeværdien ikke er naaet, er Maximum approximativt sat noget højere.

Det falder naturligt først at undersøge, om det saaledes opstillede Reaktionsforløb skulde følge Loven for en *Reaktion af første Grad:*

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x).$$

Paa Tabellerne vil man ved Siden af Værdierne for Tiden (t) og Phagocytosetallet under (mon.) finde opført det tilsvarende Antal af formodede frie Mikrober (x obs.) samt det for en monomolekulær Proces beregnede Antal frie Mikrober (x ber.). Nederst findes Reaktionskonstanten K.

Ved Forsøgene fra 0° til 25° finder man en Overensstemmelse mellem de observerede og beregnede Værdier, der i Betragtning af Forsøgsfejlenes Størrelse maa betegnes som ret tilfredsstillende.

Ved de højere Temperaturer, fra 30° og derover, var der derimod i Processens Begyndelse en endog meget betydelig Afvigelse mellem de observerede og beregnede Værdier. Disse Afvigelser er mærkede i Tabellerne.

Man kan opnaa en nogenlunde god Overensstemmelse ogsaa ved de højere Temperaturer, hvis Processen beregnes efter den for de *bimolekulære Reaktioner* gældende Formel

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x)^2.$$

Hertil er det imidlertid nødvendigt at gaa ud fra en betydelig større Begyndelsesværdi (Grænseværdi) end for den monomolekulære Proces' Vedkommende. Man kunde søge en Begrundelse for at fastsætte den højere Grænseværdi, dels i at Processen ved de højere Temperaturer ikke var løbet helt til Ende, da Forsøget blev afbrudt, dels i at den Ejendommelighed hos Leukocyterne, der giver sig Udtryk i, at deres maximale phagocytære Evne skifter med Temperaturen, ikke indtræder straks, men først efter at de i nogen Tid har været udsatte for den paagældende Temperatur.

Forsøgsresultaterne synes os derfor for usikre til at vi med Sikkerhed tør fastslaa noget bestemt angaaende Lovene for Phagocytosens Reaktionsforløb.

Temperaturens Indflydelse paa *Latenstiden* viser sig altsaa at være ret stor. Den nærmere Forhold fremgaar af Tabel 3, hvor der sammenstilles Latenstiderne fra de 2 anførte Forsøg.

Tab. 3.

Sammenstilling af *Latenstiderne* for Tab. 1 og 2.

Temp.	Tab. 1 Latenstid		Tab. 2 Latenstid	
	obs.	ber.	obs.	ber.
40°	3	2.4		
37°	3	3.0		
35°	5	3.5	5	4
33°	5	4.1		
30°	5	5.2	7	6.2
25°	8	7.9	10	10
20°	16	12	17	16
15°	15	18.8	23	25.4
10°	30	30	35	42.2
5°	50	49	70	70
0°	80	80		
	$\mu = 15000$		$\mu = 16350$	

Den VAN'T HOFF—ARRHENIUS'ske Formel for Forholdet mellem Temperatur og Reaktionshastighed

$$\frac{K_1}{K_2} = e^{\frac{\mu}{2}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right)}$$

lader sig med ret god Tilnærmelse anvende, naar K udtrykkes ved den omvendte Værdi af Latenstiden. Naar det tages i Betragtning, hvor usikker Bestemmelsen af Latenstiden er, maa Overensstemmelsen mellem iagttagne og beregnede Værdier anses for tilfredsstillende. Koefficienten er 15—16000.

Søger man at udrede *Phagocytosehastighedens Afhængighed af Temperaturen*, møder man den Vanskelighed, at Reaktionshastighederne er meget uregelmæssige, idet Reaktionshastigheden ved en lavere Temperatur i en Del Tilfælde er højere end ved en højere Varmegrad; dette afhænger maaske noget af den Maade, hvorpaa Kurverne er beregnede. I et tid-

ligere Arbejde har MADSEN og WULFF[1] søgt at finde Temperaturkoefficienten paa den Maade, at Phagocytosetallet ved forskellige Temperaturer bestemtes 15 Minutter efter Reaktionens Begyndelse, hvorefter dette Phagocytosetal benyttedes som et Udtryk for Reaktionshastigheden ved den paagældende Temperatur. Der fandtes herved i en Række Tilfælde, at de paa denne Maade bestemte Phagocytosetal med god Tilnærmelse fulgte den VAN'T HOFF—ARRHENIUS'ske Formel. Størrelsen af μ varierede stærkt mellem 4000 og 11000; dette kan ikke undre, da det er et ret vilkaarligt Punkt af Reaktionsforløbet, som man faar fat paa ved en enkelt Bestemmelse efter 15 Minutters Forløb.

Selv om de i Forsøg 1—2 fundne Reaktionskonstanter er for uregelmæssige til at tillade en nøjagtig Beregning, kan man dog se, at Temperaturkoefficienten er 10—15000, altsaa af samme Størrelsesorden som for Latenstidens Vedkommende.

Hvad endelig de opnaaede *Grænseværdier* angaar, tiltager de op til 37° og falder derpaa ved 40°, se Sammenstillingen paa Tabel 4. Deres Størrelse vokser nogenlunde proportionalt

Tab. 4.

Sammenstilling af *Grænseværdierne* for Tab. 1 og 2.

Temp.	Tab. 1 Grænseværdi		Tab. 2 Grænseværdi	
	obs.	ber.	obs.	ber.
40°	5.00	5.55		
37°	7.10	5.25		
35°	5.40	5.05	5.00	4.57
33°	4.85	4.88		
30°	4.60	4.60	4.20	4.17
25°	4.00	4.12	3.50	3.77
20°	3.70	3.70	3.40	3.38
15°	2.80	3.20	2.90	2.98
10°	2.75	2.75	2.60	2.58
5°	2.60	2.25	2.20	2.18
0°	1.75	1.80		

[1] MADSEN, TH., og WULFF, OVE: L'influence de la température sur la phagocytose. Overs. o. Det kgl. Danske Vidensk. Selsk. Forh. 1916.

med Temperaturen indtil 50°, hvor der, og endnu mere ved 37°, er en betydelig Afvigelse (sml. de observerede og de beregnede Værdier paa Tabellen).

Vi har foretaget nogle Forsøg for at udrede, om en Phagocytoseproces, som allerede var i Gang ved en bestemt Temperatur, vilde ændres, naar Temperaturen forandredes. Dette viste sig at være Tilfældet. Var saaledes Phagocytosen begyndt ved 15° og indstillet paa den tilsvarende Grænseværdi, kunde man ved en Time efter Forsøgets Begyndelse at hæve Temperaturen til 37° opnaa en betydelig höjere Grænseværdi, dog ikke saa høj som ved de Forsøgsrækker, hvor hele Processen var forlöbet ved denne Temperatur.

Tab. 5.

Staphylokokker. Normalt Kaninserum Fortynd. 1 : 10.

	Forsøg 1					Forsøg 2				
Tid (Min.)	35°	30°	25°	20°	15°	35°	30°	25°	20°	15°
4	0	0				0	0			
5	0.09	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	0.35	0				0	0			
7	0.75	0.12				0	0			
8	1.00	0.30				0.08	0			
9	1.35	0.62					0			
10	1.50	0.92	0 40	0.24	0	0.12	0.07	0	0	0
12	1.84	1.15				0.20	0.10			
14	2.00	1.24				0 25	0.20			
16	2.08	1.50	1.02	0.45	0.20	0.35	0.24	0.12	0.09	0
18						0.42	0.39			
20			1.35	0.72	0.35	0.65	0.42	0.20	0.14	0.10
25			1.42	0 84		0.90	0.65			
30			1.65	0.90	0.54	1.24	0.95	0 35	0.20	0.22
40			2.00	1.10	0.89	1.34	1.10	0.45	0 25	0.29
50			2.05	1.24	1.05	1.45	1.25	0.52	0.32	0.32
60					1.15	1.52	1.37	0.79	0.49	0.40
90					1.27	2.12	1.90	1.20	0.69	0.51
120					1.62	2.40	2.10	1.42	1 00	0.80
150					1.60	2.50	2.00	1.50	1.20	1.10
180					1.54	2.62	2.20	1.49	1.25	1.15

De foregaaende Forsøg er udførte med Staphylococcer og et specifikt Kanin-*Immun*serum. Ganske analoge Resultater fremkommer med *Normal*-serum. Paa Tabellerne 5 og 6 findes angivet sammenlignende Forsøg med normalt og 2 forskellige specifike Kaninsera. Immunserum kraftigere Virkning viser sig ved den kortere Latenstid og de højere Grænseværdier.

Tab. 6.

Staphylokokker. Kaninimmunserum Fortynd. 1 : 10.

Tid (Min.)	Forsøg 1 Serum N:o 1					Forsøg 2 Serum N:o 2					Forsøg 3 Serum N:o 2				
	35°	30°	25°	20°	15°	35°	30°	25°	20°	15°	35°	30°	25°	20°	15°
1	0	0				0.07	0				0	0			
2	0.02	0				0.20	0.09				0	0			
3	0.12	0.04				0.51	0.26				0	0			
4	0.46	0.08				0.84	0.35				0 06	0			
5	0.57	0.25	0.12	0	0	1.00	0.57	0.36	0.12	0	0.10	0.06	0	0	0
6	0.75	0.42				1.36	0.89				0.15	0.10			
7	0.95	0.80				1.64	1.24				0.28	0.12			
8	1.50	1.11				1.96	1.45				0.50	0 30			
9	2.00	1.42				2.24	1.75				0.94	0.52			
10	2.44	1.72	0.64	0.20	0.05	2.62	2.00	1.11	0.62	0.25	1.32	0.84	0.40	0.24	0
12	2.95	2.02				2.84	2.20				1.64	1.10			
14	3.12	2.12				3.22	2.49				1.75	1.32			
16	3.95	2.45	1.52	0.45	0.12			1.59	1.15	0 62	1.82	1.54	1.00	0.40	0.12
18	4.32	2.86									2.04	1.64			
20			1.91	1.02	0.25			2.02	1.50	0.84	2.25	1.85	1.24	0 82	0.25
25			2 09	1.54	0.40			2.54	1.82	1.05	2.45	2.02	1.45		
30			2.20	1.50	0.62			2.68	2.05	1.24	2.82	2.15	1.62	1.02	0.65
40			2.52	1.50	0.82			2.84	2.00	1.52	3.10	2.34	1.84	1.25	0.90
50			2.65	1.82	1.10				2.24	1.76	3.52	2.58	2.02	1.48	1.12
60			2 84	2.20	1.35				2.46	2.02	4.04	2.82	2.15	1.75	1.25
90				2.52	1.82				2.52	2.25	4.24	3.15	2.75	2.00	1.52
120					2.12					2.46	4.50	3.40	3.00	2.12	1.82
150										2 50	4.50	3.52	3.14	2.20	1.80
180											4.62	3.62	3.25	2.30	1.92

Tab. 7.

Tab. 5 (Fors. 1)			Tab. 5 (Fors. 2)		
Temp.	Latenstid (Min.)		Temp.	Latenstid (Min.)	
	(obs.)	(ber.)		(obs.)	(ber.)
35°	4	4	35°	7	7
30°	6	5.5	30°	9	9
25°	8	7.6	25°	14	11
20°	9	10.5	20°	14	14
15°	14	14.8	15°	18	18
	$\mu = 11600$			$\mu = 8300$	

Tab. 6 (Fors. 1)			Tab. 5 (Fors. 2)		
Temp.	Latenstid (Min.)		Temp.	Latenstid. (Min.)	
	(obs.)	(ber.)		(obs.)	(ber.)
35°	2	2	35°	3	3
30°	3	2.9	30°	4	4.3
25°	4	4.5	25°	?	6.8
20°	8	6.1	20°	?	9.4
15°	9	9	15°	14	14
	$\mu = 13500$			$\mu = 13500$	

I Tabel 7 er sammenstillet Latenstiderne for Tabel 5—6 og man ser, at de lader sig beregne paa lignende Maade som de foranomtalte Latenstider, ligesom Temperaturkoefficienten er omtrent af samme Størrelse som de tidligere; i disse Forsøg maaske noget mindre ved Normalserum end ved Immunserum.

Endelig anføres nogle Forsøg med *Colibaciller* og Serum fra Geder, dels normale, dels immuniserede med Colibaciller.

Disse Forsøg var vanskelige at føre til Ende, særlig ved de højere Temperaturer, fordi Colibacillerne agglutineredes, hvorved Tællingen blev meget usikker. Man ser dog, at Forløbet svarer til, hvad der blev fundet ved Staphylococcer og Kaninserum.

Tab. 8.

Colibaciller. Normal Gedeserum (Fort. 1 : 10)							
Tid (Min.)	40°	37°	35°	30°	25°	20°	15°
1	0	0	0	0			
2	0	0	0	0			
3	0	0	.0	0			
4	0	0	0	0			
5	0	0	0	0	0	0	0
6	0.08	0.17	0	0			
7	0.14	0.24	0.08	0			
8	0.32	0.41	0.19	0			
9	0.50	0.56	0.22	0			
10	0.52	0.75	0 42	0.12	0	0	0
12			0.76	0.20			
14			0.95	0.29			
16			1.00	0.35	0.10		
18				0.40			
20				0.48	0 30	0.07	0.06
25					0.35	0.10	0.12
30					0.45	0.15	0.14
40					0.69	0.20	0.18
50					0.85	0.26	0.21
60							0.27
90							0.32

Colibaciller. Gede-immunserum (Fort. 1 : 10)							
Tid (Min.)	40°	37°	35°	30°	25°	20°	15°
1	0	0	0	0			
2	0.12	0.15	0.12	0			
3	0.32	0.35	0.32	0			
4	0.52	0.58	0.54	0			
5	0.80	0.90	0.84	0.20	0	0	0
6	1.15	1.20	1.12	0.26			
7	1.46	1.58	1.46	0.47			
8	1.92	2.00	1.82	0.89			
9	2.20	2.46	2.15	1.11			
10	2.45	2.84	2.40	1.20	0.26	0.09	0
12			2.95	1.52			
16					0 46	0.18	0.10
20					0.82	0.35	0.20
25					1.00	0.42	0.25
30					1.10	0.50	0.25
40					1.15	0.79	0.30
50					1.35	0.92	0.45

Colibaciller. Gede-immunserum (Fort. 1 : 10)							
Tid (Min.)	40°	37°	35°	30°	25°	20°	15°
1	0.07	0.05	0.01	0			
2	0.35	0.45	0.20	0			
3	0.60	0.84	0.45	0			
4	0.85	1.25	0.75	0			
5	1.05	1.60	0.89	0.10	0	0	0
6			1.00	0.36			
10					0.24	0.15	0.10
12						0.26	0.10

I det tidligere omtalte Arbejde af MADSEN og WULFF var der paavist den Ejendommelighed, at Phagocytosen har et udtalt *Optimum*, som nøje svarer til Temperaturen hos det Dyr, hvorfra de hvide Blodlegemer stammer; det fandtes saaledes højere hos Fugle end hos Pattedyr, og hos febrile Patienter fulgtes Optimum med Temperaturstigningerne.

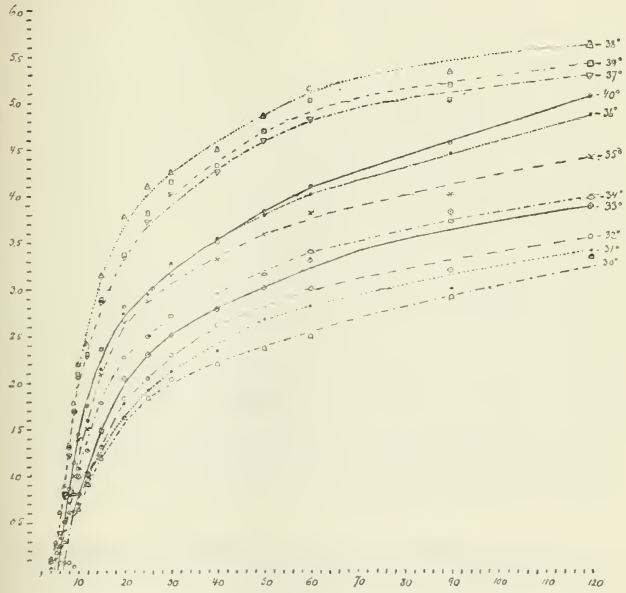
Det samme Fænomen genfandtes ved disse Forsøg. I Forsøg (Tab. 1), se ogsaa Kurve 1, finder vi en betydelig ringere Phagocytose ved 40° end ved 37°. Det samme fremgaar af

Tab. 9.

Staphylokokker Norm. Kaninserum (1 : 10)				Staphylokokker Kanin-immunserum (1 : 10)			
Tid (Min.)	40°	37°	35°	Tid (Min.)	40°	37°	35°
1	0	0	0	1	0	0	0
2	0	0	0	2	0	0	0
3	0	0	0	3	0	0.09	0
4	0	0	0	4	0.12	0.25	0.08
5	0	0	0	5	0.22	0.43	0.12
6	0.07	0.17	0	6	0.54	0.78	0.15
7	0.09	0.20	0	7	0.72	0.92	0.24
8	0.16	0.20	0.04	8	1.00	1.25	0.50
9	0.24	0.46	0.12	9	1.24	1.62	0.82
10	0.40	0.57	0.18	10	1.45	2.00	1.25
12	0.59	0.79	0.24	12	1.56	2.15	1 54
14	0 87	0.92	0.29	14	1.89	2.48	1.82
16	1.00	1.22	0.40	16	2.10	2.72	2.02
18	1.25	1.46	0.65	18	2.34	3.05	2.25
20	1.30	1.62	0.82	20	2.62	3.28	2.68
25	1.52	1.88	1.05	25	2.76	3.84	2.92
30	1.89	1.99	1.40	30	3.10	4 05	3.15
40	2.05	2.15	1.92	40	3.36	4.26	3.46
50	2.25	2.40	2.22	50	3.62	4.54	3.92
60	2.43	2.59	2.42	60	3 94	5.00	4 20
90	2.82	2.80	2.65	90	4.25	5.32	4.44
120	2.79	2.96	2.72	120	4.56	5.56	4.72
150	3.00	3.27	2 80	150	4.82	5.95	4.90
180	2.81	3.27	2.95	180	5.15	6.12	5.10

Tab. 9, hvor der, baade med Normal- og Immunserum af Kanin, er undersøgt Phagocytosen ved 40°, 37° og 35°; her findes kendelig stærkere Phagocytose ved 37°.

For endnu skarpere at bestemme Optimum, blev der foretaget 2 store Forsøg, ligeledes med Staphylococcer, det ene med Kaninnormalserum, det andet med Kaninimmunserum, ved Temperaturer mellem 30° og 40°.



Kurve 3.

I begge disse Forsøg fandtes en jævn Stigning baade af Reaktionshastigheden og Grænseværdien fra 30° til 38°, hvor Maximum er naaet (se ogsaa Kurve 3), men ved 39° og 40° er Phagocytosen atter i Aftagen. Ved 39° er den lidt under den ved 38° iagttagne og ved 40° omtrent den samme som ved 36°. Saaledes genfandtes ogsaa i disse Forsøg et udtalt Optimum ved 38°, hvilket svarer til Temperaturen hos den Hest, hvorfra Leukocyterne var tagne (37,8°).

Tab. 10.

Staphylokokker. Kanin-Normalserum. Fort. 1 : 10.

Tid (Min.)	40°	39°	38°	37°	36°	35°	34°	33°	32°	31°	30°
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0.08	0.11	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0.10	0.22	0.22	0.15	0.06	0	0	0	0	0	0
6	0.14	0.26	0.30	0.20	0.12	0	0	0	0	0	0
7	0.22	0.32	0.41	0.31	0.26	0	0	0	0	0	0
8	0.34	0.50	0.64	0.52	0.38	0.07	0	0	0	0	0
9	0.46	0.72	0.82	0.74	0.46	0.20	0	0	0	0	0
10	0.52	0.92	1.02	0.82	0.62	0.48	0.09	0	0	0	0
12	0.72	1.12	1.20	1.02	0.82	0.60	0.16	0.10	0.10	0	0
15	1.22	1.62	1 65	1.38	1.22	1.10	0.52	0.28	0.22	0.18	0
20	1.54	2.05	2.10	1.74	1.59	1 40	1.05	0.69	0.52	0.32	0.24
25	1.72	2.43	2.52	1.91	1.62	1.44	1.16	0.87	0.64	0.61	0.31
30	1.92		3.02	2.05	1 79	1 44	1.29	1.05	0.87	0.68	0.52
40	2.12	3.12	3.98	2.32	2 02	1.82	1.42	1.24	0.92	0.72	0.64
50	2.30	3.48	3.69	2.74	2.15	2.00	1.65	1.39	1 12	0.91	0.80
60	2.52	3.92	3.88	2.96	2.34	2 20	1.84	1.62	1.46	1.29	1.09
90	2.81	3.90	4.00	3.10	2.55	2.35	2.00	1.84	1.80	1.58	1.32
120	3.12	4.15	4.20	3.45	2.85	2.52	2.48	2.19	2.14	1.94	1.72

Man ser saaledes, hvor nøje de hvide Blodlegemers phagocytære Evne er afstemt efter Moderorganismens Temperatur.

Kvantitative Undersøgelser over Phagocytosen er meget vanskeligere at foretage end de andre tilsvarende Bestemmelser indenfor Immunitetslæren, som arbejder med Hæmolyse, Agglutinations- eller Præcipitationsfænomener o. l.; selv kvantitative Bestemmelser paa Dyr giver i Reglen langt konstantere Resultater.

Alligevel fremgaar det med tilstrækkelig Tydelighed af det foregaaende, at ogsaa denne Cellefunktion lader sig bestemme og maale efter den fysiske Kemis Love.

Tab. 11.

Staphylokokker. Kanin-immunserum. Fort. 1 : 10.

Tid (Min.)	40°	39°	38°	37°	36°	35°	34°	33°	32°	31°	30°
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0.02	0.09	0.12	0.09	0	0	0	0	0	0	0
5	0.18	0.22	0.30	0.27	0.21	0.12	0.10	0.06	0	0	0
6	0.25	0.42	0.62	0.40	0.35	0.25	0.18	0.07	0	0	0
7	0.52	0.82	0.89	0.82	0.77	0.42	0.30	0.08	0	0	0
8	0.87	1.31	1.34	1.22	0.80	0.72	0.62	0.08	0	0	0
9	1.15	1.60	1.79	1.69	1.15	1.00	0.81	0.62	0.04	0	0
10	1.45	2.10	2.20	2.06	1.45	1.40	1.09	1.00	0.81	0 71	0.65
12	1.76	2.31	2.42	2.29	1.60	1.51	1.28	1.02	1.02	1.00	0.92
15	2.37	2.89	3.15	2.87	2.15	2.09	1.79	1.50	1.32	1.22	1.20
20	2.82	3.37	3.78	3.35	2.75	2.65	2.28	2.06	1.84	1.79	1.62
25	3.00	3.82	4.10	3.72	2.95	2.87	2.50	2.31	2.05	1.92	1.84
30	3.26	4.15	4.25	4.02	3.27	3.15	2.72	2.51	2.30	2.12	2.04
40	3.51	4.32	4.50	4.26	3.52	3.32	2.95	2.80	2.62	2.34	2.20
50	3.84	4.69	4.86	4.59	3.79	3.59	3.16	3.02	2.80	2.68	2.37
60	4.10	5.02	5.15	4.81	4.01	3.81	3.40	3.32	3.01	2.81	2.50
90	4.56	5.18	5.32	5.02	4 44	4.00	3.72	3.82	3.20	3.00	2.92
120	5.06	5.40	5.60	5.26	4.85	4.40	3.97	3.89	3.56	3.40	3.35

Tryckt den 10 februari 1919.

Uppsala 1919. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 5. N:o 18.

Atombyggnaden och det periodiska systemet.

Av

TYCHO E:SON AURÉN.

Meddelat genom Å. G. Ekstrand och H. v. Euler.

Frågan om atombyggnaden har icke längre en rent hypotetisk karaktär. Att atomerna åtminstone till större eller mindre del äro uppbyggda av elektroner, torde väl för närvarande icke vara underkastat något tvivel. Betydande teoretiska undersökningar angående de rent mekaniska stabilitetsbetingelserna för elektrongrupperingarna hava som bekant under de senare åren blivit utförda. Även om dessa undersökningar ännu icke ledt till definitiva resultat, ha dock de betraktelsesätt, som ligga till grund för desamma, alltmer börjat tillämpas vid utredningen av frågor, som stå i samband med atombyggnaden. I ett mycket omfattande arbete har Kossel[1] på grundval av den Bohrska atommodellen sökt utreda sambandet mellan molekylbildningen och atombyggnaden. Under antagande, att atomernas valensegenskaper uteslutande äro beroende på elektronerna i atomens ytskikt, har Kossel särskilt sökt visa, huru periodiciteten hos valenstalen kunna förklaras och huru elementens valensegenskaper bestämmas av elektronantalet i den yttersta

[1] Kossel: Über Molekülbildung als Frage des Atombaus. Ann. der Ph. *48*, s. 229 (1916).

ringen. I följande tabell återgives den av KOSSEL antagna elektronfördelningen hos de 23 första elementen, varvid de under de kemiska beteckningarna stående talen ange antalet elektroner i de olika ringarna från kärnan räknat. De kursiverade talen ange således antalet valenselektroner.

0	I	II	III	IV	V	VI	VII
	1. H *1*						
2. He 2, *0*	3. Li 2, *1*	4. Be 2, *2*	5. B 2, *3*	6. C 2, *4*	7. N 2, *5*	8. O 2, *6*	9. F 2, *7*
10. Ne 2, 8, *0*	11. Na 2, 8, *1*	12. Mg 2, 8, *2*	13. Al 2, 8, *3*	14. Si 2, 8, *4*	15. P 2, 8, *5*	16. S 2, 8, *6*	17. Cl 2, 8, *7*
18. Ar 2, 8, 8, *0*	19. K 2, 8, 8, *1*	20. Ca 2, 8, 8, *2*	21. Sc 2, 8, 8, *3*	22. Ti 2, 8, 8, *4*	23. V 2, 8, 8, *5*		

En ring innehållande 8 elektroner antages äga en mycket stor stabilitet. Genom att upptaga eller avgiva elektroner antages en atom, som i den yttersta ringen innehåller ett mindre eller större antal elektroner än det nyss nämnda, sträva att förändra ringens elektronantal så, att en dylik stabil ring med 8 elektroner uppkommer. Om en atom avger elektroner, uppkommer en positiv, och upptar den elektroner, uppkommer en negativ jon. Då den stabila grupperingen av 8 elektroner i den yttersta ringen kan nås antingen genom att upptaga eller genom att avgiva elektroner, blir det förhållandet, att atomerna i många fall kunna uppträda både med positiva och negativa valenser, lätt förklarligt. Likaledes följer härav, att summan av antalet positiva och negativa valenser icke kan vara större än 8. Att ädelgaserna äro kemiskt inaktiva, förklaras enkelt därigenom, att den yttersta elektronringen hos alla dessa element med undantag av He, som har 2 elektroner, innehåller 8 elektroner, varföre någon jonbildning icke kan ifrågakomma.

På annat ställe[1] har jag redogjort för undersökningar angående absorptionen av röntgenstrålar, som jag nyligen utfört. De funna resultaten kunna enklast förklaras, om man utgår från det antagandet, att de yttre delarna av atomen spela en helt

[1] Medd. från Nobelinst. för fysikalisk kemi (under tryckning).

annan roll än de inre. Jag har trott mig kunna skilja på verkningarna av de i atomens ytskikt belägna elektronerna, de *yttre elektronerna*, och verkningarna av de närmare intill atomkärnan bundna elektronerna, de *inre elektronerna*. De yttre elektronerna skulle vara identiska med de s. k. dispersions- och valenselektronerna. Vad de inre elektronerna angår, har antalet av desamma erhållits genom att från de respektive elementens atomtal draga antalet yttre elektroner. I följande tabell upptages det på detta sätt funna antalet elektroner i vardera gruppen hos de 23 första elementen, varvid de yttre elektronernas antal angives med kursiverade siffror. Beträffande elektronernas anordning inom vardera gruppen kunna mina observationer icke lämna några upplysningar. En uppdelning i ett större eller mindre antal ringar är därför fullt förenlig med här gjorda antaganden. I vertikalraden IV angives nyssnämnda elektronantal vara 2 + 4, varmed jag velat beteckna, att av de 6 yttre elektronerna 2 befinna sig närmare kärnan och därför äro fastare bundna, varför de icke äro kemiskt och optiskt verksamma.

0	I	II	III	IV	V	VI	VII
	1. H 0, *1*						
2. He 0, *2*	3. Li 0, *3*	4. Be 0, *4*	5. B 0, *5*	6. C 0, 2+*4*	7. N 0, *7*	8. O 4, *4*	9. F 4, *5*
10. Ne 4, *6*	11. Na 4, *7*	12. Mg 8, *4*	13. Al 8, *5*	14. Si 8, 2+*4*	15. P 8, *7*	16. S 12, *4*	17. Cl 12, *5*
18. Ar 12, *6*	19. K 12, *7*	20. Ca 16, *4*	21. Sc 16, *5*	22. Ti 16, 2+*4*	23. V 16, *7*		

Även med denna elektronfördelning komma alla element med närbesläktade kemiska egenskaper att få samma antal yttre elektroner, endast elementen H, He och Li bilda undantag från regeln. Den av det MENDELEJEFF'ska schemat uttryckta periodiciteten framträder sålunda tydligt. Orsaken till de båda perioderna med 8 element vid schemats början synes vara den, att vid de omgrupperingar av elektronerna, som inträffa vid stigande atomtal, för varie gång (vid elementen O, Mg, S, Ca) 4 elektroner övergå från den yttre till den inre gruppen.

De yttre elektronernas antal kommer enligt den av mig

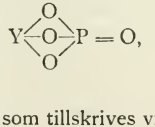
funna elektronfördelningen icke i alla fall att vara detsamma som antalet maximivalenser, utan blir i allmänhet större än detta tal. Då man måste antaga, att vid ädelgaserna, som äro kemiskt inaktiva, inga elektroner kunna avskiljas, kan det väl knappast à priori anses antagligt, att vid andra ämnen alla yttre elektroner under alla omständigheter skulle kunna avskiljas. Tvärtom synes det förhållandet, att He endast innehåller 2 elektroner men likväl är ett kemiskt inaktivt ämne, ju giva stöd åt det antagandet, att åtminstone i vissa fall 2 av de yttre elektronerna äro fastare bundna än de övriga. Då i den yttre gruppen hos ädelgaserna Ne och Ar ingå 6 elektroner, måste alltså med tillämpning av det KOSSEL'ska betraktelsesättet en gruppering av 6 elektroner anses äga en hög grad av stabilitet. De i vertikalraden IV ingående ämnena borde på grund av sin ställning även hava 6 yttre elektroner och skulle sålunda vara inaktiva ämnen. Mätningarna giva emellertid icke stöd för antagandet av mer än 4 yttre elektroner, vilket ju också står i god överensstämmelse med valenstalet. Av detta skäl har jag antagit, att 2 av de 6 yttre elektronerna äro fastare bundna vid atomkärnan. Huru många elektroner som kunna avskiljas, beror i varje fall på stabilitetsbetingelserna inom de olika elektrongrupperingarna.

Det av KOSSEL använda betraktelsesättet, enligt vilket atomerna genom avskiljande eller upptagande av elektroner sträva att nå ett sådant antal elektroner i den yttersta ringen, att mer stabila grupperingar uppkomma, varvid joner med ett valenstal motsvarande ämnenas huvudvalenstal uppkomma, synes även kunna tillämpas vid den av mig angivna elektronfördelningen. Skillnaden kommer huvudsakligen endast att bestå däruti, att medan KOSSEL antar att den stabila grupperingen utgöres av 8 elektroner, kunna enligt mitt schema 2 eller 6 elektroner bilda sådana grupperingar. De i vertikalraderna I—III stående elementen skulle således kunna avgiva respektive 1, 2, 3 elektroner, varvid joner med motsvarande antal positiva valenser erhållas. Vid vertikalraden IV kan man tänka sig, antingen att 4 yttre elektroner kunna avgivas, varigenom 4-värdiga positiva joner uppkomma, eller att 2 av de yttre elektronerna förena sig med 4 främmande elektroner till en ring av 6 elektroner, varigenom 4-värdiga negativa joner erhållas. Hos elementen i vertikalraden V skulle 5 av de 7 yttre elektronerna kunna avgivas, varigenom 5-värdiga positiva joner

uppkomma. I vertikalraden VI bliva O och S, därigenom att 2 elektroner upptagas, 2 värdiga negativa joner och i vertikalraden VII F och Cl genom förening med en främmande elektron 1-värdiga negativa joner. I alla dessa fall skulle således uppkomma elektrongrupperingar, innehållande antingnn 6 eller 2 elektroner. Men naturligtvis kan det icke anses uteslutet, att även andra grupperingnr, t. ex. 8 elektroner, också kunna vara stabila. En plausibel förklaring till de växlande valenstalen och de s. k. kontravalenstalen torde därför vara lätt funnen.

Utan att närmare ingå på frågor av rent kemisk art, vill jag dock tillägga några ord beträffande valenstalen hos O, S, F och Cl. Enligt KOSSEL borde de yttre elektronernas antal hos vertikalraderna VI och VII vara respektive 6 och 7, under det att det av mig uppgjorda schemat endast anger 4, respektive 5. Vad först O angår, synes knappast några på kemisk erfarenhet grundade skäl föreligga för antagandet, att detta ämne skulle kunna uppträda som positivt 6-värdigt, medan däremot viktiga skäl tala för positiv 4-värdighet. I detta fall synes det därför avgjort mer sannolikt, att elektronantalet i den yttersta ringen är 4 än 6.

Beträffande S har ju sedan gammalt antagits, att det skulle kunna vara positivt 6-värdigt. Som bevis härför bruka föreningarna SO_3 och SF_6 anföras. Då syre kan bilda ring- eller kedjeformiga bindningar och dessutom kan uppträda både med positiva och negativa valenser, torde den förstnämnda föreningen knappast kunna anses utgöra något verkligt bevis för svavlets 6-värdighet. Att åtminstone hos syreföreningar i fast form, t. ex. i



den singulära ställning, som tillskrives vissa syreatomer och som i konstitutionsformlerna uttryckes genom dubbelbindningar, icke kan anses motsvara verkliga förhållandet, framgår av VEGARD's[1] röntgenografiska undersökningar av kristallstrukturen. Vad åter angår föreningen SF_6 synes det ingalunda osannolikt, att denna förening kan hava en byggnad svarande mot formeln

[1] VEGARD: Phil. Mag. *33*, s. 426 (1917).

och även andra kombinationer äro tänkbara. Om man nämligen i enlighet med ABEGG antar, att F kan uppträda både med positiva och negativa valenser, och dessutom tar i betraktande, att vid fluorföreningar intermolekylära bindningar äro vanliga, bliva de tänkbara kombinationerna ganska många. Föreningen SF_6 torde därför knappast kunna anföras som något avgörande bevis för svavlets 6-värdighet.

Någon kemisk förening, hos vilken F kan antagas vara 7-värdig, är för närvarande icke bekant, och vad slutligen den 7-värdiga Cl angår, gäller detsamma, som förut anförts beträffande S, då Cl uppträder som 7-värdig endast i förening med O. Att från antalet maximivalenser draga bestämda slutsatser beträffande det sannolika antalet elektroner i den yttersta ringen torde för övrigt knappt vara möjligt, då valensproblemet oaktat allt det trägna forskningsarbete, som på detsamma nedlagts, ännu synes vara långt ifrån utredt. Däremot synas utsikterna att genom rent fysikaliska undersökningar komma till klarhet angående atombyggnaden vara betydligt ljusare.

Den omgruppering av elektronerna, varigenom vid vissa element 4 yttre elektroner övergå från den yttre till den inre gruppen, torde åtminstone i vissa fall med all sannolikhet föranleda en ökning av antalet elektronringar. En sådan förändring av ringarnas antal bör emellertid, enligt det nu allmänt använda betraktelsesättet angående uppkomsten av röntgenspektra, göra sig märkbar vid spektra hos element, som äro belägna på ömse sidor om en dylik omvandlingspunkt. Som SOMMERFELD[1] påvisat, föreligga på grund av förekomsten av nya linjer i röntgenspektrum goda skäl för antagandet, att N-ringen uppträder först vid Mg samt M-ringen först vid Ca, vid vilka element omvandlingspunkter enligt mina absorptionsbestämningar också äro belägna. Att däremot inga nya spektrallinjer uppträda vid S och Cr skulle alltså kunna förklaras därigenom, att vid de omvandlingspunkter, som enligt mina undersökningar skulle uppträda vid dessa element, endast

en ökning av antalet elektroner hos de inre ringarna uppkommer, däremot ingen ökning av antalet ringar.

Enligt vad jag funnit, inträffar en språngvis ändring av absorptionen mellan elementen Cu (atomtal = 29) och Zn (atomtal = 30), varefter absorptionen vid ett stort antal av de närmast liggande elementen växer mycket nära proportionellt mot atomtalet. Det synes sannolikt, att vid sistnämnda element en ny omgruppering av elektronerna äger rum, som står i samband med uppträdandet av L-serien. Denna serie förekommer nämligen, enligt vad de nu tillgängliga undersökningarna utvisa, först vid elementet Zn. Givetvis kan det dock icke anses uteslutet, att serien även förekommer vid element med lägre atomtal, ehuru den till följd av den större våglängden icke kunnat iakttagas med de nu begagnade röntgenspektroskopiska metoderna.

Av intresse torde vara att påpeka, att de omgrupperingar av elektronerna, som, enligt vad nyss anförts, sannolikt inträffa vid elementen Mg, Ca och Zn, synas utöva inflytande på den elektriska ledningsförmågan. De element (Na, K och Cu), som närmast föregå de nyss nämnda, utmärkas nämligen av maxima hos den atomära elektriska ledningsförmågan (jfr t. ex. BENEDICK's Sv. Kem. Tidskr. 1915, s. 144, fig. 2). Denna omständighet synes tala för, att de yttre elektronerna äro svagt bundna hos de sista elementen i grupper, vid vilka en ytterligare ökning av elektronantalet icke kan äga rum utan att samtidigt ett större antal ringar uppkommer.

Nobelinstitutet för fysikalisk kemi i december 1918.

[1] SOMMERFELD: Phys. Z. *19*, s. 298 (1918).

Tryckt den 31 januari 1919.

Uppsala 1919. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 5. N:o 19.

Beiträge zur Kenntnis des schwedischen Kiefernadelöles.

Von

THOR EKECRANTZ.

Mitgeteilt von Å. G. EKSTRAND und H. VON EULER.

Als Träger des angenehmen Geruches des Kiefernadelöles (das flüchtige Öl aus den Nadeln von *Pinus silvestris* L.) wurden schon früh der in dem Öl vorkommende Ester angenommen. Ohne vollständige Identifizierung ist derselbe im allgemeinen als Bornylacetat angesehen worden. Im deutschen Kiefernadelöl haben J. BERTRAM und H. WALBAUM[1] nach Verseifung Essigsäure durch Überführung in das Silbersalz nachweisen können, aber den alkoholischen Bestandteil vermochten sie nicht zu isolieren. Bei ihrer Untersuchung von schwedischem Kiefernadelöl haben die erwähnten Verfasser infolge ungenügender Menge des Materials von Gewinnung der Esterbestandteile abstehen müssen, aber schliessen von dem Geruch, dass auch hier Bornylacetat vorhanden sei.

Aus diesem Grunde und wegen der grossen Schwierigkeit, unverfälschtes Kiefernadelöl zu erhalten, haben SCHIMMEL & C:O in Leipzig einmal vorgeschlagen,[2] anstatt dieses Öles eine Mischung von Bornylacetat und Pinen anzuwenden. Im Falle, dass eine solche Mischung dem Kiefernadelöl ähnlich wirkt, wäre es bei dem weit geringeren Preis derselben ein grosser

[1] Archiv der Pharmazie, Bd **231**, S. 299.
[2] Bericht von SCHIMMEL & C:O, April 1894, S. 30.

Vorteil, sie praktisch zu verwenden. Dieser Vorschlag scheint jedoch ohne Erfolg gewesen zu sein, da auch im Handel mehrere flüchtige Koniferenöle erhältlich sind, deren Echtheit ausser Zweifel steht. Unter diesen kommt das flüchtige Öl aus den Nadeln und jungen Zweigspitzen von *Abies sibirica* LEDEB. nunmehr in grossen Quantitäten in den europäischen Handel.[1] Dieses Öl, das zu einem sehr niedrigen Preis verkäuflich war, zeichnet sich durch seinen hohen Estergehalt, 29—40 %, aus. Nach HIRSCHSON[2] enthält das sibirische Fichtennadelöl den Essigsäureester des l-Borneols; nach anderen Angaben[3] soll ausserdem im sibirischen Öl der Essigsäureester eines anderen Terpenalkohols, wahrscheinlich des Terpineols, vorkommen. Im Edeltannenöl, das flüchtige Öl aus den Nadeln und Zweigspitzen von *Abies pectinata* D. C., hat BERTRAM und WALBAUM (loc. cit.) den anwesenden Ester als l-Bornylacetat identifiziert. Um endgültig festzustellen, welcher oder welche Ester in dem schwedischen Kiefernadelöl zu finden sind, habe ich[4] dieses Öl eine Untersuchung in dieser Richtung hinunterworfen.

Der Gehalt des im Kiefernadelöl vorkommenden Esters ist nicht besonders gross. Wie J. TRÄGER und A. BEUTIN[5] angibt, ist ausser dem Ester in dem Kiefernadelöl eine nicht unbedeutende Menge freien Terpenalkohols (9,3 %) vorhanden, wovon man sich durch Feststellung der Acetylzahl des Öles ohne Schwierigkeit überzeugen kann. Ob dieser Terpenalkohol in dem Öl schon präformiert ist oder erst durch Verseifung des Esters bei der Destillation der Nadeln mit Wasserdampf entsteht, ist nicht festgestellt. Die saure Reaktion des wässrigen Teils des Destillates deutet jedoch auf einen Gehalt freier Säure hin, die durch Verseifung des Esters entstanden sein könnte. Die älteren Angaben in der Literatur beziehen sich auf Öl von verschiedener Herkunft, für welche hier die Werte des Estergehalts (als Bornylacetat berechnet) und des spezif. Gewichts angegeben werden.

[1] D. h. vor dem Weltkrieg.

[2] Pharm. Zeitschr. f. Russland **30**, S. 593.

[3] Bericht von SCHIMMEL & C:o, Oktober 1896, S. 42 u. 76.

[4] Bei meiner Arbeit haben die beiden Amanuensen Fräulein S. NYLÉN und Herr E. RUR mir geschätzte Hülfe gegeben, für welche ich hier meinen besten Dank ausspreche.

[5] Archiv der Pharmazie, Bd. **242**, S. 524.

	Estergehalt in %	Spez. Gewicht
Deutsches Kiefernadelöl[1]	3,2—3,5	0,884—0,886
Schwedisches » [1]	3,5	0,872
Englisches » [2]	2,9—3,5	0,885

Das von B. und W. untersuchte schwedische Kiefernadelöl weicht durch sein niedriges spezifisches Gewicht von den deutschen und englischen Ölen ab. Dieses niedrige spezifische Gewicht ist indessen kein bestimmtes Kennzeichen für schwedisches Kiefernadelöl, sondern ist von der Dauer der Destillation abhängig. In der unten angeführten Tabelle sind die Angaben über Estergehalt (als Bornylacetat berechnet), Gehalt von freiem Terpenalkohol und spez. Gewicht in allen bis jetzt ausgeführten, mehr eingehenden Untersuchungen über schwedisches Kiefernadelöl zusammengestellt. In Schweden wird nunmehr Kiefernadelöl bei zwei Fabriken dargestellt, die ältere in Jönköping, die jüngere in Borås gelegen.

	Estergehalt in %	Terpenalkohol Gehalt in %	Spez. Gewicht
I. Kiefernadelöl (Jönköping)	3,5	—	0,8720
II. » »	3,0	—	0,8730
III. » »	2,35	2,45	0,8730
IV. » (Borås)	3,68	4,5	0,8790
V. » (eign. Destillat.)	5,35	8,5	0,9045

Die oben angeführten Werte beziehen sich:

I. auf die früher erwähnte Untersuchung von BERTRAM und WALBAUM (loc. cit.);

II. auf eine Untersuchung von C. TH. MÖRNER;[3]

III, IV und V. auf Untersuchungen von T. EKECRANTZ.[4]

Von diesen Werten ist III. Mittelwert von zwei verschiedenen Analysen und V. Mittelwert aus der Destillation von ein-

[1] BERTRAM u. WALBAUM loc. cit.

[2] UMNEY, Pharm. Journal (London) 55, S. 161 und 542 (1895).

[3] Svensk farmaceutisk tidskrift 13, S. 317 (1909).

[4] Hygiea 1910, S. 1289.

und zweijährigen Nadeln. Bei der im Laboratorium vorgenommene Destillation (V) wurde diese so lange fortgesetzt, bis keine sichtbare Menge Öl mehr ins Destillat überging, ein Verfahren, das aus ökonomischen Gründen bei der industriellen Darstellung nicht anwendbar ist. Wenn auch in Hinsicht auf dem Wärmeverbrauch die Destillation früher abgebrochen wird, so scheint es doch, dass, in Anbetracht der relativen Grösse der Pinenfraktion bei dem Fabrikat aus Jönköping, die Destillation ein wenig zu früh unterbrochen wurde. BERTRAM u. WALBAUM (loc. cit.) haben in schwedischem Kiefernadelöl aus dieser Fabrik zwischen 160—170° C. 45 % und EKECRANTZ (loc. cit.) hat bei der Destillation dieses Öles als Mittelwert für den zwischen 160—170° C. übergehenden Teil des Destillats 48,8 % erhalten. Die entsprechende Fraktion des Kiefernadelöles aus der Fabrik in Borås macht nur 28,8 % aus. Bei der Destillation des deutschen Kiefernadelöles beträgt die entsprechende Fraktion nach B. und W. (loc. cit.) nicht mehr als 10 %. Bei der Fraktionierung englischen Kiefernadelöles hat UMNEY (loc. cit.) als Mittelwert zwischen 157—167° C. 10,5 % Destillat erhalten. Das niedrige spezifische Gewicht des Kiefernadelöles aus Jönköping steht offenbar in näherer Beziehung zu der bedeutenden Grösse der Fraktion 160—170°, die grösstenteils aus Pinen besteht. Auf Grund des höheren Gehalts von Ester und Terpenalkohol habe ich bei meiner Untersuchung das Öl aus der Fabrik in Borås angewandt und dabei 1 Kilogramm des Öles in Arbeit genommen.

Verseifung des Esters. In einem Kolben wurde am Rückflusskühler das Öl mit dem doppelten Volumen etwa 0,5-normaler alkoholischer Kalilauge während einer Stunde erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und die wässrige Schicht im Scheidetrichter von der Ölschicht getrennt. Das Öl wurde dann mehrmals mit kleinen Mengen Wasser gewaschen und die vereinigten Wasserauszüge zur Entfernung färbender Substanzen mit Äther ausgeschüttelt, bis dieser nur schwach gelblich gefärbt war. Die wässrige Flüssigkeit wurde durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade von Äther befreit und zur Trocknen eingedampft.

Identifizierung der Säure. Die Salzmasse wurde nachher im Luftbade bei 120° C. ausgetrocknet und zerkleinert. Die grobpulvrige Masse wurde in einem Destillationskolben, dem ein Liebigscher Kühler angepasst war, mit einer hinreichenden

Menge konzentrierter Phosphorsäure übergossen und der Kolben nach beendeter Gasentwicklung über einer Bunsenflamme so lange erhitzt, als Flüssigkeit in merkbarer Menge überging. Das gelbliche mit öligen Tröpfchen durchsetzte Destillat wurde mit Wasser verdünnt, die Flüssigkeit mit Natriumkarbonat neutralisiert und die Lösung mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde die Flüssigkeit zur Trocknen eingedampft und die Salzmasse nach dem Austrocknen im Luftbad bei 120° C. in vorher angegebener Weise mit konzentrierter Phosphorsäure behandelt. Das deutlich nach Essigsäure riechende Destillat wurde nach dem Verdünnen mit Wasser mit Natriumkarbonat bis zur kaum merkbar saurer Reaktion vorsetzt. B. und W. (loc. cit.) haben die Vermutung ausgesprochen, dass im Kiefernadelöl Fettsäureesterhomologen vorkommen. Ob dies der Fall ist, habe ich durch fraktionierte Fällung der Säuren als Silbersalze zu entscheiden versucht. Die Lösung der Säuren wurde auf genau 50 cm^3 verdünnt und mit einer zur vollständigen Ausfällung genügenden Menge normaler Silbernitratlösung versetzt (6,5 cm^3). Von der Hauptmenge der Lösung wurde nun 20 cm^3 abgemessen und mit der Hälfte der zur vollständigen Ausfällung berechneten Menge Silberlösung versetzt. Nach dem Schütteln wurde der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat abermals mit der gleichen Menge Silberlösung versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt. Nach dem Waschen mit kleinen Mengen kalten Wasser, wurde die beiden durch fraktionierte Fällung erhaltenen Mengen Silbersalz aus warmem Wasser umkrystallisiert. Aus beiden Fraktionen resultierten kleine weisse Blättchen, die unter Ausschluss von Licht auf Ton abgepresst wurden. Nach Trocknen in Exsikkator über Schwefelsäure ergaben sich bei Feststellung des Silbergehalts folgende Werte.

Erste Fraktion (I.): 0,1251 Gramm gaben bei Glühen in Quarztiegel 0,0810 Gramm metallisches Silber;
Zweite Fraktion (II.): 0,1734 Gramm gaben beim Glühen in derselben Weise 0,1124 Gramm metallisches Silber.

		Gefunden	Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$
I.	Ag	64,75 %	64,64 %
II.	Ag	64,82 %	64,64 %

Der Silbersalz der Propionsäure enthält 59,64 % Silber.

Wie aus den Analyseresultaten hervorgeht, sind die durch fraktioniertes Fällen erhaltenen Produkte identisch und bestehen aus Silberacetat $CH_3 . COOAg$. Der im Kiefernadelöl enthaltene Ester ist somit als *Essigsäureester* identifiziert.

Identifizierung des Terpenalkohols. Um festzustellen, welcher Alkohol im Kiefernadelöl enthalten ist, habe ich den von TSCHUGAEFF[1] empfohlenen Weg, Gemische von Terpenen und Terpenalkoholen nach der GRIGNARD'schen Reaktion zur trennen, eingeschlagen. Lässt man Magnesiummethyljodid in absoluter Ätherlösung auf einen Terpen- oder Sesquiterpenalkohol einwirken, so verläuft die Reaktion nach folgender Gleichung, wo R einen Terpen- oder Sesquiterpenrest bedeutet:

$$CH_3 . Mg . J . R . OH = RO . Mg . J + CH_4 .$$

Da diese Magnesiumverbindungen nicht flüchtig sind, kann man dieselben von den Kohlenwasserstoffen durch Destillation in Vakuum trennen.

Um eine terpenalkoholreiche Fraktion zu erhalten, habe ich die bei der Verseifung erhaltene Mischung von Terpenen und Terpenalkoholen, nach dem Trocknen mit ausgeglühtem Natriumsulfat, einer fraktionierten Destillation unterworfen. Folgende Fraktionen wurden aufgefangen:

I.	Siedepunkt unter	190° C.
II.	»	190—200° C.
III.	»	200—212° C.
IV.	»	212—225° C.
V.	»	225—265° C.
VI.	»	über 265° C.

Bei der Ausführung des Versuches habe ich das Magnesiummethyljodid derart dargestellt, dass ich 14,2 Gramm Methyljodid in seinem gleichen Volumen trocknen Äthers löste und die Lösung zu einer Mischung von 2,4 Gramm Magnesiumspähnen und 40 Gramm trocknen Äthers aus einem Scheidetrichter zutropfen liess. In die entstandene Lösung habe ich Fraktion III (Siedepunkt 200—212° C.), welche die Hauptmenge Borneol enthalten muss, eintropfen lassen und zwar mit einer Geschwindig-

[1] Chemiker Zeitung **26**, S. 1043 (1902).

keit von 12—15 Tropfen pro Minute.[1] Wegen der lebhaften Reaktion wurde der Kolben anfänglich mit Wasser gekühlt. Der nach und nach sich absetzende Niederschlag wurde von der ätherischen Lösung getrennt und nach dem Waschen mit absolutem Äther durch Absaugen auf einer Tonplatte getrocknet. Das Produkt wurde nachher mit Wasser behandelt, wobei sich Magnesiumoxyjodid abschied:

$$RO.Mg.J + H_2O = R.OH + HO.Mg.J.$$

Die Mischung wurde eine Stunde stehen gelassen, wonach die Farbe des Oxyjodids in reines Weiss übergegangen war, und dann mit Äther behandelt. Das Filtrat wurde mit ausgeglühtem Natriumsulfat getrocknet, und nach Abdestillieren des Äthers wurde der Terpenalkohol in Form einer krystallinischen Masse erhalten. Diese wurde zweimal aus Ligroin umkrystallisiert und zeigte dann den Schmelzpunkt 203° C., also denjenigen des Borneols. Die Elementaranalyse hat folgende Werte gegeben:

0,3035 Gramm Substanz gab 0,8639 Gramm CO_2
und 0,3230 Gramm H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{17}O$
C	77,63 %	77,85 %
H	11,91 %	11,77 %

Die Molekulargewichtbestimmung wurde mit Eisessig als Lösungsmittel auf dem kryoskopischen Wege ausgeführt; 0,5810 Gramm brachte eine Gefrierpunktserniedrigung vom 0,54° hervor, was eine Molekulargrösse von 158 entspricht, für $C_{10}H_{17}O$ zur 153 berechnet.

Zur weiteren Identifizierung des Borneols wurde dasselbe durch Einwirkung von Phenylisocyanat in die bei 138—139° C. schmelzende Verbindung Bornylphenylurethan übergeführt.[2]

---

[1] Die Versuche, Terpenalkohol aus der genannten Fraktion durch Abkühlen abzuscheiden, sind ohne Erfolg gewesen. Zum Vergleich habe ich eine Quantität sibirischen Fichtennadelöls verseift und die Mischung von Terpenen und Terpenalkohol der fraktionierten Destillation unterworfen. Der zwischen 206—212° übergehende Teil des Destillats ist dabei schon in dem Kühlrohr grösstenteils erstarrt.

[2] LEUCHART, Berichte d. d. chem. Gesellsch. XX, S. 115; BERTRAM u. WALBAUM, Journal f. prakt. Chemie, Bd. 49 (N. F.), S. 5.

Um festzustellen, welches Borneol den Ester bildet, wurde dasselbe in Alkohol gelöst und die Rotation der Lösung untersucht; nach Umrechnung auf festes Borneol ergab sich der Wert — 35°,14. l-Borneol hat nach BECKMANN[1] eine optische Drehung von — 37°,77. Der etwas zu niedrige Wert, den ich erhalten habe, hängt davon ab, dass in den ätherischen Ölen enthaltenes Borneol im allgemeinen mehr oder weniger razemiziert ist.[2] Der in der fraglichen Fraktion vorkommende Terpenalkohol besteht demnach aus l-Borneol mit kleinen Mengen von inaktivem Borneol gemischt. Ich habe auch die Fraktionen II. (S. P. 190—200° C.) und IV. (S. P. 212—225° C.) nach dem oben erwähnten Verfahren untersucht und konnte dabei, ausser l-Borneol, keinen andern Terpenalkohol nachweisen. Der in dem flüchtigen Öl aus den Nadeln von *Pinus silvestris* L. enthaltene Ester ist durch meine Untersuchung als *l-Bornylacetat* identifiziert.

[1] Liebigs Ann. **210**, S. 353 (1880); Journal f. prakt. Chemie Bd. 55 (N. F.), S. 33.

[2] GILDMEISTER, Die ätherischen Öle I, S. 411.

Tryckt den 4 februari 1919.

Uppsala 1919. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 5. N:o 20.

Cultures de bactéries sur terre stérilisée.

Par

CHR. BARTHEL.

Avec 1 planche.

Communiqué par G. Lagerheim et H. v. Euler.

Dans un mémoire antérieur[1] j'ai montré que la terre ordinaire, suffisamment riche en matières organiques (terre de jardin), constitue un milieu de culture très favorable au développement des saccharomycètes et des *Fungi imperfecti*.

La terre employée pour les expériences en question était de la terre de jardin, d'une teneur en eau de 14 à 17 %, tamisée pour éloigner les petites pierres, fragments végétaux etc., mais sans addition d'aucune substance nutritive. La réaction de cette terre était neutre. Dans des matras Freudenreich, de 50 cm^3 de contenu, on introduit environ 35 g de terre. Les matras en sont ainsi remplis jusqu'à un peu plus que la moitié. On stérilise à l'autoclave à 120° pendant 1 h. $^1/_2$ à 2 h. Après refroidissement on ensemence une petite quantité d'une culture en moût de bière du microorganisme en question, on agite fortement pour répartir les cellules ensemencées dans toute la masse de la terre, et finalement on entasse celle-ci en heurtant plusieurs fois le matras contre la table. On évite ainsi une perte trop rapide de l'humidité de la terre.

[1] Chr. Barthel, Kulturen von Gärungsorganismen in sterilisierter Erde. Centralbl. f. Bakt. etc., II. Abt., Bd 48, 1918, p. 340.

Les cultures étant restées quelques jours à la température ordinaire, on les examine ensuite de la manière suivante.

A l'aide d'un petit racloir en platine, contenant environ 0,1 g de terre, on prélève un échantillon de la terre, qu'on mélange ensuite soigneusement sur une lame à 5 à 7 gouttes d'eau stérilisée. La préparation est ensuite desséchée, fixée à la flamme et, après refroidissement, on enlève tous les grains de sable à l'aide d'un jet d'eau. La préparation est ensuite colorée par la méthode de GRAM et examinée à l'aide de l'immersion homogène. Les microorganismes s'entassent principalement sur les bords de la préparation.

En opérant ainsi, on peut voir d'une façon directe, le mode de développement des différents microbes dans la terre stérilisée. Les microphotogrammes ajoutés au mémoire cité plus haut prouvent d'une façon incontestable que tous les microorganismes cultivés alors, c'est-à-dire les *Saccharomyces cerevisiae*, *Sacch. ellipsoideus, Pseudosacch. apiculatus*, *Torula* (HANSEN), *Monilia candida* et *Oïdium lactis,* gardent dans ces cultures tous leurs caractères morphologiques ordinaires, même après plusieurs passages dans de la terre stérilisée, et, en se servant des méthodes spéciales pour la coloration des spores, on pouvait aussi constater la formation de celles-ci dans une culture de *Sacch. cerevisiae*.

Pour se former une idée de la rapidité du développement des microorganismes dans ces cultures, il suffit de prélever, de la façon décrite plus haut, un petit échantillon de la culture et de semer les particules de terre sur une surface de gélatine ou de gélose de moût de bière. On trouve alors que chaque petite particule de terre devient le centre d'une colonie, lors même que l'âge de la culture sur de la terre stérilisée ne dépasse pas 2 à 3 jours.

Un examen plus approfondi prouve que tous les caractères physiologiques des microorganismes cultivés ainsi restent absolument constants. Ainsi leur pouvoir fermentateur, leur mode de sporulation etc. ne subissent aucun changement, même après des passages repétés dans de la terre stérilisée. Des cultures, agées de 8 mois et où la terre était assez desséchée, contenaient encore des cellules vivantes de toutes les espèces énumérées plus haut.

Il s'agissait alors d'étendre ces recherches à d'autres espèces de microorganismes. J'ai choisi, pour ces études, des types très différentes de bactéries: les *Azotobacter chroococcum*, *Bacterium radicicola*, *Streptococcus lactis*, *Bacterium casei* ε (de FREUDENREICH) et *Bacillus mycoïdes*.

On n'ignore pas que ces microorganismes exigent des milieux de culture fort differents. *Azotobacter chroococcum* et *Bacterium radicicola* se développent mal sur les milieux organiques ordinaires. Les ferments lactiques demandent, eux, des matières protéiques »complètes» et ne se contentent point des monoaminoacides isolés ou des mélanges incomplets de ces aminoacides.[1] *Bacillus mycoïdes* est le seul de nos microbes qui, à ce point de vue, n'offre point de difficultés. Il se cultive facilement sur la plupart des milieux nutritifs en usage.

La terre employée pour ces recherches était la même que celle dont je me suis servi pour mes études cités plus haut, c'est-à-dire une terre de jardin riche en matières humiques et un peu mélangée de sable. Sa teneur en eau a été constamment tenue entre 14 et 17 %, l'expérience m'ayant prouvé que, d'un coté, ce dégré d'humidité suffit pour permettre un développement abondant des microbes étudiés auparavant, d'autre part qu'une humidité plus grande rend la terre difficile à manier.

Abordons maintenant l'étude de chacun de nos microorganismes au point de vue de la manière dont il se comporte en culture sur de la terre stérilisée.

Azotobacter chroococcum.

On sait, grâce surtout aux travaux de HARALD R. CHRISTENSEN, que ce microbe fixateur d'azote se développe de préférance dans les sols ayant une réaction alcaline et que, par ce fait même, il peut être employé comme un indicateur quand on désire savoir, si un sol a besoin d'être chaulé ou non. J'ai donc ajouté à la terre de culture 3 % de craie, afin d'assurer à ce microorganisme les conditions les plus favorables à son développement.

[1] ORLA-JENSEN, Über die Milchsäurebakterien und ihre Identifizierung. Zeitschr. f. Gärungsphysiologie, Bd. 5, 1916, p. 10.

35 g de terre stérilisée sont ensemencés par une öse d'une culture sur de la gélose mannitée. Après avoir bien secouè la terre dans le matras, la culture est laissée à la température ordinaire du laboratoire pendant deux jours.

L'examen microscopique, exécuté après ce laps de temps de la maniére déjà décrite, montra des cellules typiques d'*Azotobacter*, seules ou en diplocoques, rarement en amas plus grands.

En même temps un petit échantillon de la terre de culture, prélevé par le racloir en platine, était semé sur la surface de la gélose mannitée. Déjà après deux jours chaque particule de terre est entourée d'une petite masse gélatineuse translucide. La végétation devient très abondante après quelques jours et prend, à partir du 7me jour, la teinte brunâtre caractéristique des cultures d'*Azotobacter*. Après ce simple passage en terre stérilisée chaulée, la culture sur de la gélose mannitée est visiblement plus abondante et plus forte que la culture originale, servant de point de départ.

Ceci n'a du reste rien de surprenant, étant donné que BEIJERINCK et VAN DELDEN, KRZEMIENIEWSKI et d'autres ont montré que la terre, ajoutée aux cultures d'*Azotobacter,* activait d'une façon sensible (par sa teneur en corps humiques) le développement et la fixation de l'azote dans ces cultures.

Après 20 jours on ensemença de la première culture sur terre dans un autre matras. En ensemençant après 48 heures sur de la gélose mannitée on obtenait, comme pour la première culture, une végétation abondante autour de chaque particule de terre. Après 3 mois la première culture, ensemencée de la même manière, pousse aussi rapidement qu'au début.

Des passages successifs (environ une fois par mois) dans de la terre stérilisée donnaient toujours les mêmes resultats quant à l'aspect microscopique de l'*Azotobacter* et à sa manière de pousser sur gélose mannitée.

Bacterium radicicola.

C'est J. SIMON[1] qui, le premier, s'est servi de la terre ordinaire stérilisée comme milieu de culture pour *Bact. radici-*

[1] J. SIMON, Über die Herstellung der Azotogen-Impfstoffe für Hülsenfrüchte. Deutsche landw. Presse, 1911, N:r 22.

cola (en 1910). Il avait trouvé que la terre chaulée stérilisée était très propice au développement de ce microorganisme et que ces cultures étaient très avantageuses pour l'application, dans la pratique agricole, de l'idée déjà réalisée par NOBBE et HILTNER, c'est-à-dire l'emploi des cultures de *Bact. radicicola* pour la culture des plantes légumineuses.

Sur la terre employée par moi, *Bact. radicicola* poussait très bien, sans addition de chaux, mais des cultures parallèles montraient pourtant qu'une adjonction de 3 % de carbonate de chaux était favorable à la croissance de ce microbe. C'est aussi dans de la terre chaulée et stérilisée que, pour différentes légumineuses, nous cultivons, à l'instar de SIMON, les cultures qui, de la séction bactériologique de la station centrale d'éssais agricoles à Experimentalfältet, sont envoyées aux cultivateurs suédois.

On commence par ensemencer une öse d'une culture sur gélose ou sur gélatine dans 30 à 50 g de terre stérilisée chaulée. Puis, après quelque temps, on transplante dans un nouveau matras, et ainsi de suite.

Déjà après deux jours à la température du laboratoire, chaque particule de terre est chargée de germes, ce qui se voit facilement si l'on sême un peu de la culture sur de la gélatine ou de la gélose à extrait de légumineuses.

Si l'on examine microscopiquement une de ces cultures sur terre chaulée, en colorant par la fuchsine ou, mieux encore, par la méthode de KISSKALT (coloration comme par le procédé de GRAM, mais en se servant de l'alcool amylique au lieu de l'alcool éthylique), on voit de grands amas de cellules de *Bact. radicicola,* se présentant sous la forme de petits bâtonnets souvent ovoïdes, généralement un peu plus courts que sur gélose ou sur gélatine d'extraits de légumineuses.

Je n'ai pas pu constater de différences d'aspect dans les cultures sur terre de différentes races de *Bact. radicicola.* Toutes avaient la même forme de courts bâtonnets souvent ovoïdes. On trouve dans les préparations microscopiques d'énormes masses de cellules dès le deuxième ou le troisième jour après l'ensemencement (voir la planche, fig. 1).

Si l'on cherche à observer les bactéries à l'état vivant, en mettant quelques particules de la terre de culture dans une goutte d'eau suspendue dans une cellule de KOCH, on voit que les bactéries y sont aussi mobiles que lorsqu'on les observe de

la même façon en employant une culture sur gélose ou sur gélatine d'extrait de légumineuses. Certains individus traversent même le champ microscopique avec une vitesse tellement grande, que c'est à peine si l'on peut les apercevoir.

Quant à la résistance de *Bact. radicicola* contre la dessiccation, il résulte de mes expériences que dans les cultures en matras FREUDENREICH, les bactéries sont encore en vie (du moins certains individus) après 3 ans et demi à 4 ans, mais rarement après 4 ans et demi. En général l'humidité dans ces cultures est alors de 1,5 à 2 % seulement.

Des expériences spéciales ont démontré que la »virulence» de *Bact. radicicola* pour les plantes légumineuses n'est nullement influencée même par des multiples passages durant plusieurs années dans des cultures sur terre chaulée stérilisée.

Streptococcus lactis.

Il peut sembler singulier de penser à cultiver dans de la terre un microorganisme aussi exclusif en matière de nutrition, que l'est sans doute le ferment lactique ordinaire. Il y pousse néanmoins à merveille, sans que l'on n'ai besoin d'y ajouter quoi que ce soit.

Si l'on ensemence une öse d'une culture en lait stérilisé de *Streptococcus lactis* dans de la terre stérilisée, qu'on laisse ensuite à la température du laboratoire, quelques grains de cette terre, ensemencés après deux à trois jours dans du lait, feront coaguler ce lait dans les 24 h. à la température de 30°. Ce microorganisme n'étant point mobile, il est évident que la seule explication du phénomène est que, par la simple division de ses cellules et peut-être aidé des petits courants dans les minces membranes d'eau qui enveloppent chaque particule de terre, il a, dans ce court laps de temps, pénetré toute la masse de la terre. Il en est du reste de ainsi pour les saccharomycètes et les *Fungi imperfecti* dont j'ai parlé dans mon travail cité à la page 1.

Cette même culture de terre, agée de 2 à 3 jours et laissée pendant ce temps à la température du laboratoire, montre, à l'examen microscopique (coloration par GRAM) des masses de cellules typiques, le plus souvent réunies deux par deux, en diplocoques (voir la planche, fig. 2).

Les mêmes effets se produisent à chaque nouveau passage dans la terre stérilisée. Après plusieurs mois, la première culture montre encore la même virulence qu'aux premiers jours après l'ensemencement.

Le fait est très intéressant, car il prouve que la terre doit contenir tous les éléments de nutrition nécessaires à ces microorganismes qui pourtant, selon ORLA-JENSEN,[1] »sehr grosse Ansprüche (an den Stickstoffquellen) stellen, und nur dann wachsen, wenn ihnen ganz bestimmte Eiweisstoffe oder Peptone zur Verfügung stehen». La concentration des matières protéiques dans la terre stérilisée ne peut pourtant être que fort minimale, même si l'on tient compte de ce fait que la stérilisation à l'autoclave augmente la teneur de la terre en matières azotées solubles. Les matières hydrocarbonnées ne manquent point non plus dans la terre stérilisée, mais ici encore il est surprenant que des quantités aussi minimes suffisent au développement d'aussi grands amas de ferments lactiques.

De tout ceci il faut conclure que les conditions de la vie des microbes dans la terre stérilisée sont tout à fait différentes de celles de la vie de ces mêmes microbes dans les milieux de culture ordinaires.

Bacterium casei ε (de FREUDENREICH).

Ce lactobacille présente, au point de vue de la culture sur terre stérilisée, des particularités bien intéressantes.

Prelevé d'une culture en lait et ensemencé sur de la terre possédant la réaction neutre contre le tournesol, c'est-à-dire ayant une concentration d'ions d'hydrogène d'environ $P_H = 7$, le bacille semble y pousser assez bien, même à la température de 22 à 24°, car, si l'on ensemence quelques grains de cette culture sur terre dans du lait stérile, celui-ci coagule après 48 h. à 38°, et, au microscope, on y trouve les bâtonnets typiques souvent réunis en chaînes filiformes. Par contre, il est assez difficile de trouver ces bâtonnets dans la culture sur de la terre, par observation microscopique directe. On y voit très rarement ça et là un bâtonnet isolé, mais jamais d'amas comme pour les autres microorganismes étudiés par nous.

[1] l. c.

Si l'on fait un nouveau passage sur terre neutre, on n'observe point de développement, du moins n'obtient-on pas de coagulation en ensemençant dans du lait à 38°. J'ai renouvelé plusieurs fois cet essai, mais toujours avec le même résultat négativ.

Ceci m'a d'abord surpris, mais l'explication du phénomène s'est trouvé assez simple.

SVANBERG,[1] qui a récemment étudié la tolérance des ferments lactiques appartenant aux groupes de *Streptococcus lactis* et de *Bacterium casei*, pour des acides et des alcalis, a constaté que le *Bact. casei* ε est très peu tolérant envers les ions d'hydroxyle. Ainsi il ne se développe plus à $P_H = 7$, c'est-à-dire au point de neutralité »réel». Dans du lait stérilisé, P_H varie de 6,2 à 6,4, et là, la concentration d'ions d'hydrogène est tout juste assez grande pour permettre le développement de ce microorganisme.

J'ai donc pensé que ces faits sont peut-être applicables également au développement de *Bact. casei* ε dans de la terre stérilisée.

En effet, en ajustant, au moyen d'une solution stérile d'acide lactique, la réaction de la terre, de façon à obtenir une acidité de $P_H = 6$ à 5, ce qui est assez facile en employant le sulfonate d'alizarine comme indicateur, on obtenait non seulement le développement du *Bact. casei* ε dans de la terre stérile ainsi traitée, mais qu'on pouvait aussi faire un deuxième passage sur terre ayant la même acidité et constater le développement au moyen d'ensemencements en lait à 38°.

De même, si l'on cultive le *Bact. casei* ε dans une terre stérile ayant de par elle-même une concentration d'ions d'hydrogène plus grande que $P_H = 7$, on arrive aux mêmes résultats. Ainsi j'ai fait des expériences avec une terre de tourbière, ayant un $P_H = 5$ environ, à l'état stérilisée. Le *Bact. casei* ε y poussait très bien et se pouvait facilement cultiver même par des passages répétés.

J'ai pu constater, pourtant, que ce microbe ne trouve pas, dans la terre stérilisée, des conditions de vie aussi favorables que le les font les autres microorganismes étudiés par nous, même en admettant qu'on ait eu soin d'ajuster la réaction de

[1] O. SVANBERG, Über einige milchsäurebakteriologische P_H-Bestimmungen. Thèse de doctorat. Stockholm 1918.

la terre, car, après quelques passages, il finit toujours par ne s'y plus développer.

La culture de ce microorganisme sur terre stérilisée présente encore une particularité assez intéressante.

Si l'on ensemence en même temps deux matras contenant de la terre stérile, ayant un P_H moins grand que 7, et si l'on place ensuite l'un d'eux à une température de 38° et l'autre à une température de 22 à 24°, on trouve, en ensemençant après deux jours un peu de ces cultures dans du lait à 38°, que la culture sur terre restée à 24° coagule le lait en moins de temps que ne le fasse l'autre. On en peut conclure que notre microbe se développe mieux à 24° qu'à 38°, quand il est cultivé dans de la terre stérile. Si l'on repète les passages sur terre aux deux températures différentes, on constate aussi que le développement finit après très peu de passages à 38°, tandis qu'il peut encore continuer quelque temps à 24°.

C'est pourtant un fait bien connu que, dans le lait et sur les milieux de laboratoire, tous les lactobacilles ne se développent que fort mal à une température aussi basse que 24°. Leur température optimale est à quelques degrés au-dessus de 40°. On peut donc les considerer comme des microorganismes thermophiles.

Dans le sol, on trouve assez souvent des microbes thermophiles, et il est évident qu'ils doivent trouver le moyen de s'y développer dans les conditions ordinaires, quoiqu'on ne réussisse à les faire croître sur les milieux de laboratoire qu'à des températures assez élevées.

KOCH et HOFFMANN[1] ont démontré, par la méthode d'énumération sur plaques, que des microbes thermophiles isolés du sol, et qui ne poussaient pas du tout sur des milieux divers de laboratoire au-dessous de 52°, se développaient très bien dans de la terre stérile à la température de 28°. Il est évident qu'il en est ainsi pour notre *Bact. casei* ε, et nos résultats corroborent par conséquent les conclusions de KOCH et HOFFMANN.

[1] A. KOCH und C. HOFFMANN, Über die Verschiedenheit der Temperaturansprüche thermophiler Bakterien im Boden und in künstlichen Nährsubstraten. Centralbl. f. Bakt. etc., II. Abt., Bd. 31, 1912, p. 433.

Bacillus mycoïdes.

Comme il a déjà été dit, ce microbe se développe très bien sur tous les milieux nutritifs ordinaires et il pousse même sur des milieux de culture composés de sels inorganiques et d'asparagine comme source d'azote. Il n'est donc point exclusif à ce point de vue.

Sur terre stérilisée le *Bac. mycoïdes,* si l'on en ensemence, par exemple, une öse d'une culture sur gélose, se développe aussi vite que tous les autres microorganismes dont j'ai déjà parlé. Après quelques jours, à la température ordinaire, on voit apparaître des bâtonnets typiques, le plus souvent formant chaînes. Puis, on observe la formation de spores à l'intérieur de ces bâtonnets, et un peu plus tard on trouve presque exclusivement des spores isolées avec, ça et là, quelques bâtonnets, la plupart en état de sporangium. Après une quinzaine de jours, on ne voit plus que des spores (voir les fig. 3, 4 et 5 de la planche).

Les spores germent encore après des années, quant on en prélève des cultures sur terre stérilisée, complètement désséchée depuis longtemps.

Qu'est-ce qui provoque la formation des spores? Ce n'est évidemment pas un manque de nourriture, car si l'on ajoute de la péptone à la terre de culture, la formation de spores se fait tout aussi vite, bien qu'il reste encore de grandes quantités de péptone inusitées. Selon toutes apparences les spores se forment et le développement s'arrête par suite d'une accumulation de substances nocives secrétés par les microbes eux-mêmes.

Si l'on stérilise de nouveau une culture sporulée et qu'on y ensemence ensuite une petite quantité d'une autre culture sur terre, ne contenant que des spores, on obtient de nouveau une germination, une formation de bâtonnets, et une sporulation. On peut même répéter ce procédé plusieurs fois avec le même résultat. Il est à croire que chaque stérilisation nouvelle détruit les substances toxiques secrétées par la culture précédente. Cherche-t-on à ensemencer de la même façon des spores du *Bac. mycoïdes* dans une culture sporulée non chauffée, on n'obtient pas de germination.

H. J. Conn[1] prétend que, dans la nature, les bactéries formant des spores se trouvent toujours à l'état sporulé dans la terre. Si cela était vrai, ces microorganismes, parmi lesquels se trouvent un grand nombre des agents de la putréfaction et surtout de producteurs d'ammoniaque, devraient se trouver réduits à l'inactivité absolue, et ne joueraient aucun rôle dans les procédés de décomposition des matières organiques, qui se produisent toujours dans la terre.

Il est pourtant très difficile de se figurer un pareil état des choses. Evidemment il faut que les spores germent au moins de temps à temps dans la nature (ainsi que l'admet Conn lui-même), mais on ne connait point encore les conditions dans lesquelles se produit cette germination.

Les conditions de vie des microorganismes dans la terre non stérilisée sont tout à fait différentes de celles que nous venons d'étudier pour la terre autoclavée. Par le chauffage sous pression d'une part on tue tous les germes qui se trouvent dans la terre, de l'autre les matières organiques solubles y augmentent considérablement, en même temps qu'elles subissent sans doute des transformations assez fortes, les rendant plus aisément assimilables. Un microorganisme introduit à l'état de culture pure dans de la terre stérilisée peut donc se développer avec beaucoup plus de facilité que dans de la terre crue.

En effet, si l'on ensemence un microorganisme quelconque dans de la terre non stérilisée, on n'y observe, au moyen de l'analyse microscopique, aucun développement. Probablement, les produits de désassimilation sécrétés par les autres microbes y existant déjà, empêchent en grande partie le développement du microorganisme introduit. Les problèmes qui portent sur ces faits sont évidemment d'un très grand intérêt au point de vue pratique, néanmoins ils n'ont été que fort peu étudiés jusqu'ici. Il est clair que la microbiologie agricole tirera les plus grands avantages des études suivies et approfondies sur ces questions fondamentales.

Il serait aussi fort intéressant de pouvoir étudier des micro-

[1] H. J. Conn, Are spore-forming bacteria of any significance in soil under normal conditions? Journal of Bact., Vol. I, 1916, p. 187.

bes divers, cultivés sur de la terre stérilisée par un autre procédé que par le chauffage à hautes températures, c'est-à-dire stérilisée sans provoquer d'altérations notables dans sa composition chimique. On pourrait penser, entre autres, à l'emploi des antiseptiques volatils, tels que l'aldéhyde formique, le chloroforme, l'éther etc.

Tous nos efforts faits pour stériliser de la terre par ces moyens ont pourtant échoué lors même q'on la traitait plusieurs jours de suite en enlevant chaque fois, après le traitement, l'antiseptique au moyen d'un courant d'air. Il restait toujours des spores résistants qui se développaient ensuite, quand on ensemençait sur gélose un peu de cette terre traitée. Des expérimentateurs américains[1] ont cherché eux aussi la solution de ce problème, mais sans parvenir davantage à la trouver.

Au cours de nos recherches sur le développement des microbes divers dans la terre stérilisée nous avons pu constater que tous les microorganismes étudiés, c'est-à-dire non seulement des bactéries divers mais encore des saccharomycètes et des *Fungi imperfecti*,[2] ne subissent aucun changement au point de vue morphologique pendant leur vie dans la terre stérile. On y retrouve exactement les mêmes caractères morphologiques qui, pour chaque microorganisme, sont connus par les cultures sur les différents milieux nutritifs habituellement employés en microbiologie.

Ceci est donc une preuve de plus de la constance rélativement grande des caractères morphologiques des microbes.

Il n'a pas été possible de reproduire ici les notes d'expérience qui ont servi de base pour l'établissement des faits relatés dans ce mémoire. Ces notes sont néanmoins à la disposition de ceux de mes honorés collègues qui s'y intéressent et désirent en prendre connaissance.

Légende de la planche.

Obj. d'imm. homog. de Zeiss. Apochromate 2 mm.
Oc. de projection 4 de Zeiss.
Grossissement = 1,000 lin.
Coloration par Gram, excepté la préparation fig. 1, qui est colorée par la fuchsine.

[1] Coleman, Lint, Clay and Kopeloff, Can soil be sterilized without radical alteration? Soil Science, Vol. I, 1916, p. 259.

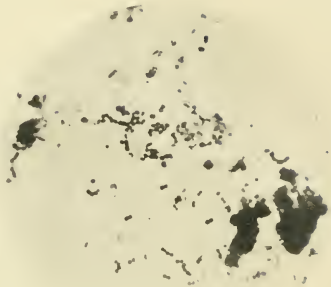
[2] Voir le mémoire cité au début.

Fig. 1. *Bact. radicicola* de la vesce. 24me passage sur terre stérilisée. Age de la culture 40 jours.
Fig. 2. *Streptococcuslactis*. 2me passage sur terre stérilisée. 3 jours à 24°.
Fig. 3. *Bacillus mycoïdes*. 2me passage sur terre stérilisée. Formes végétatives (bâtonnets).
Fig. 4. *Bacillus mycoïdes*. 3me passage sur terre stérilisée. Transformation en état sporulé.
Fig. 5. *Bacillus mycoïdes*. 9me passage sur terre stérilisée. Spores.

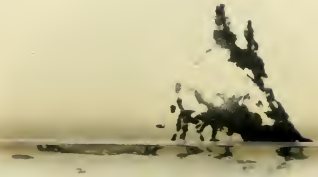
Tryckt den 6 februari 1919.

Uppsala 1919. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

1



2



3

4

5

Barthel photo.

Cederquists Graf. A.-B., Sthlm

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 5. N:o 21.

Om kolmilans slagning.

Av

PETER KLASON.

Huru underligt länkar ej ödet ofta händelserna tillsammans! I början av 1890-talet hade löjtnant H. EKELUND i Jönköping genom utgivna broschyrer fästat allmänhetens intresse vid det av honom uppfunna sättet att kola torv. »Det fordras icke», säger han, »att framkalla en entusiasmerad sinnesstämning för att göra förklarlig betydelsen av ett inhemskt bränsle. Alla skola medgiva, att tillgången på ett dylikt och billigt sådant skall som en föryngrande blodström löpa genom hela vårt ekonomiska liv.» Detta medgåvo naturligtvis alla, och intresset var härmed framkallat. Detta utlöste sig bland annat i en ny uppfinning att kola torv av fru GUSTAVA ANGEL i samma EKELUND's stad. Patentanspråket lydde sålunda: »Vid kolning av torv det förfaringssättet att inlägga torven i ett tillslutet rum, samt genom uppvärmning utifrån upphetta den till en temperatur emellan 50° och 400°, i ändamål att torven må kolas vid jämförelsevis låg temperatur utan förlust av de vanliga destillationsprodukterna». Hon hade vid sina försök användt en gryta med däröver lagt lock.

Med det på så sätt erhållna torvkolet for hon till huvudstaden, uppvaktade regering och många andra personer i framskjuten ställning, men ej blott det, utan hon förstod ock att

framkalla ett livligt intresse för sin uppfinning. Att kola i slutet rum var något alldeles nytt, kolet såg nästan ut som stenkol. Det kunde ju hända, att här låge uppslaget till de slumrande millionernas frigörande från det mångtusenåriga fängsel, vari de varit fjättrade i våra och all världens torvmossar. Ryktet växte och växte, diplomater togo kännedom om saken och inrapporterade förhållandet till sina resp. regeringar. Saken måste närmare undersökas och en kungl. kommitté tillsattes med uppgift att avgiva underdånigt utlåtande: om och på vad sätt försök i större skala böra verkställas till utrönande av lämpligaste sättet för uppfinningens tillgodogörande.

Den utsedda tremannakommittén, till vilken författaren härav även hörde, drog alltså åstad till Jönköping för att fullgöra sitt uppdrag. Detta skedde hösten 1893. Vid Ebbes bruk i närheten av Jönköping hade ingenjör C. LAURENIUS uppbyggt en plåtugn, i vilken försöken skulle utföras. Naturligtvis var metoden utförd efter patentets ordalydelse omöjlig. Retorten måste hava ett avledningsrör. Det hör emellertid ej till saken här i fråga att redogöra för försökens detaljer. Det må vara nog att framhålla, att torvens upphettning ej fick drivas högre, än tills tjära började medfölja gaserna i avledningsröret, vilket alltså var metodens egentliga princip. Försöken visade, att denna temperatur ligger vid omkring 200°.

Här i nattens stillhet vid Ebbes bruk gjorde jag emellertid en iakttagelse, som frapperade mig. Om temperaturen i retorten råkade att stiga endast några grader över den angivna, rusade kolningen åstad, brännbara gaser i mängd och även tjära avgingo ur retorten. Då detta ej fick ske, var det nödvändigt att raka ut elden och till och med kyla retorten med vatten. Ändock kunde det hända, att temperaturen i retorten av sig själv steg 10—20°. Det var sålunda tydligt, att sedan torven genom det yttre värmet blivit uttorkad och en del gaser, huvudsakligen kolsyra, bortgått vid temperaturstegringen 100—200°, skedde den egentliga torrdestillationsprocessen under värmeutveckling. Detta bekräftades ock vid sedermera utförda laboratorieförsök.

Torvkolning är emellertid en teknik, som knappast höjt sig över försöksstadiet. Helt annorlunda är det med träkolningen, den måste ju anses som nära samtidig med järnålderns början. Det äldsta litterära dokument rörande densamma, så vidt jag kunnat finna, härrör från en liten traktat av MARCUS CATO den äldre, »de rebus rusticis». Han ger däri läsaren följande råd:

»si ligna non poteris vendere, neque lapidem habiti unde calcem coquas, de lignis carbonas coquito». Alldeles samma ställning intager träkolningen även i nutiden, och det lider intet tvivel, att kolningen skedde i den romerska antiken på samma sätt som ännu i dag, i milor. Ordet mila (tyska meile, franska meule, ital. mola, spanska mola) är av latinskt ursprung och betyder kvarn men i de tre senare även hövälm och mila. Det latinska ordet mola har antagligen icke blott betydt kvarn, mölla, utan även varit uttrycket för hövälm och mila.

Kolmilans betydelse för järnets framställning är visserligen nu ofantligt mindre än i äldre tider, då träkol uteslutande användes vid utreducering av järnet. Men ännu framställes träkolsjärn i flera länder, i intet dock i så stor skala som i Sverige. Årsproduktionen av träkol i Sverige framgår av följande statistik (1913):

29,604,967 hl	=	69 % i skogsmilor
9,239,081 »	=	21 » i ribbvedsmilor
2,597,441 »	=	7 » av skogsved i ugnar
1,217,935 »	=	3 » av ribbved i ugnar
42,659,424 hl = 555,000 ton		100 %.

Principen för milans skötsel är, att kolningen skall fortgå så långsamt som möjligt, så att ej mera av det uppkomna träkolet förbrinner, än som behövs för vedens uttorkning och upphettning till urgasningstemperatur. Erfarenheten har lärt, att för detta ändamål behöver så mycket värme frigöras, att milan får en medeltemperatur av cirka 500°. Den hos oss vanligaste milan (östgötamilan) tändes vid bottnens centrum genom en vid resningen anordnad vertikal trumma. Tändningen sker så för att fortast möjligt få milan »fotvarm», i enlighet med erfarenhetssatsen: »bliver ej milan redan från början fotvarm, bliver den det aldrig». I denna trumma införas itända kol och bränsle efter upptagande av nödiga fotrymningar i betäckningen för att insläppa luft i milan. Genom upprepade påfyllningar av bränsle i trumman och nedstötning av de bildade kolen med fyllstången åstadkommes, att veden rundt trumman ända från bottnen torkas och kolas. Härvid betäckes trummans mynning, så att milröken delas åt sidan och går genom kullveden, vilken därvid även uttorkas och kolas. Sedan kolningen nått milans bryn, och kolveden genom den krympning, som kolningen förorsakar,

fallit efter (kolningen har bräckt brynet), fortskrider densamma utan användande av fyllved. Om nu volymen av den kolade översta delen är betydande, och temperaturen stiger hastigt till den kritiska punkten, omkring 300°, så kan reaktionen gå med så hastigt förlopp, att ett tryck uppstår i milan, helst de bildade vattenångorna förtätas i betäckningen (milan »svettas») och göra denna mindre genomsläpplig, varföre densamma delvis avkastas (milan »slår»). Understundom kan därvid till och med ett dofl dån höras. Under slagningsperioden tilltäppas fotrymningarna (milan kolar blindt). Därefter öppnas de åter, och i mån av behov upptagas rökhål rundt milan, varvid man börjar under brynet. Efter hand tilltäppas dessa och nya upptagas koncentriskt längre ned, under iakttagande av att betäckningen på den kolade delen av milan kraftigt tillklubbas. Man reglerar milans vidare drivning efter undersökning med milspettet och iakttagelser på milrökens utseende. När denna bliver tunn och blåaktig, är detta ett tecken, att den torra destillationen slutat, och att de uppkomna kolen börja att angripas av luftens syre, som då genom upphörd gasbildning får tillträde till kolen. Rökhålen måste då förläggas längre ned.

Den vanligaste uppgiften i litteraturen är, att slagningen skall härröra av explosiva blandningar av vedgasen och luft. Då syrgashalten ovanför kolningsbandet alltid är noll, kunna explosiva gasblandningar emellertid endast finnas under detta, där temperaturen är vida lägre än ovanför. Explosionstemperaturen för t. ex. lysgas och luft i för fullständig förbränning beräknade förhållanden är 650°, en temperatur som väsentligt höjes genom tillblandning av kvävgas och vattenånga. Härtill kommer, att den stilla förbränningen börjar märkbart redan vid omkring 400°, varför man ej kan bringa en explosiv blandning av t. ex. lysgas och luft till explosion genom en så småningom skeende uppvärmning till explosionstemperatur, utan detta måste på någon punkt ske hastigt. Med den långsamhet, varmed förloppen ske i milan, synes det därför sannolikt, att det sällan eller aldrig kan komma till någon explosion.

Före, under och efter slagningen hade milgasen vid en därmed företagen undersökning följande sammansättning:

	före och efter slagningen	under slagningen
CO_2	19 %	51 %
O	0 »	0 »
CO	6 »	29,2 »
$N+CH_4$ m. m.	75 »	19,8 »
	100 %	100,0 %

Under slagningen försiggick sålunda i huvudsak en normal torrdestillationsprocess. Det yttre tecknet till slagningens snara inträdande angives vara, att milröken minskas resp. upphör. Så bör också vara förhållandet, ty sedan veden blivit uttorkad, utvecklas endast en ringa mängd gaser, ända tills temperaturen kommer över 200°. Stiger den då hastigt till cirka 300°, sker en häftig kolningsreaktion under utveckling av stora mängder gaser.

Det bästa beviset för att slagningen intet har att göra med en förbränningsexplosion är, att ett med slagningen likartat fenomen även kan förekomma i ugnar och retorter, vari dock ingen luft inkommer. Förhållandena äro här likartade med det förut relaterade beträffande kolning av torv.

Då vid vedens torra destillation cirka 50 % av dess syrehalt bildar vattenånga och 20 % kolsyra, kan denna med fog betecknas såsom en intramolekulär förbränning. Då vidare den termiska effekten bliver ungefär densamma, vare sig syret i veden förenar sig med väte till vatten eller med kol till kolsyra, kan den torra destillationen schematiskt betraktas såsom en ofullgången reaktion enligt formeln:

$$C_{42}H_{60}O_{28} = C_{42}H_4 + 28\,H_2O.$$

Man kan visserligen ej exakt beräkna förbränningsvärmet hos den hypotetiska komplexen $C_{42}H_4$, men det kan dock icke synnerligen differera från summan av kolets och vätets förbränningsvärmen. Den anförda formeln får sålunda följande kalorimetriska uttryck: 48,576 hk = 40,740 hk + 1,360 hk + 6,476 hk (torrdestillationsvärme).

Härvid är antaget, att 1 kg ved utvecklar vid förbränningen 48 hk, 1 at. kg kol 970 hk och H_2 680 hk.

Torrdestillationsvärmet vore sålunda + 6,476 hk = 13,3 % av vedens förbränningsvärme. Nu går dock reaktionen aldrig till

bildandet av så mycket vatten och kolsyra. Detta värme kan sålunda aldrig utgöra 13,3 % av vedens förbränningsvärme, men man kan säga, att ju mera vatten och kolsyra som bildas vid den torra destillationen, ju större bliver reaktionsvärmet.

För att få närmare klarhet över det termiska förloppet av kolningen har jag experimentellt uppgjort en fullständig värmetablå över densamma,[1] varvid reaktionsvärmet är beräknat vid 0°. För att erhålla det frigjorda värmet måste därifrån dragas den värmemängd, som förbrukas för att höja reaktionsprodukterna till omkring 225°, minskat med det värme, som åtgår för att höja veden till samma temperatur.

Vid björkved erhölls följande resultat.

Termisk översikt över kolningsförloppet. Sluttemperatur 400°.

	5 mm. Hg—vakuum	atm. tryck 8 t. kolningstid	atm. tryck 14 dagars kolningstid
Reaktionsvärme pr kg ved . . .	+ 123,1 kal.	+ 258,6 kal.	+ 340,9 kal.
i % av vedens förbränningsvärme	+ 2,6 %	+ 5,3 %	+ 7,1 %
Frigjort värme	— 47,6 kal.	+ 96,7 kal.	+ 169,2 kal.
i % av vedens förbränningsvärme	— 1,0 %	+ 2,0 %	+ 3,5 %
Mängden av de termiskt nollvärdiga torrdestillationsprodukterna vatten och kolsyra i procent			
H_2O	16,64 %	20,48 %	26,08 %
CO_2	5,96 »	10,17 »	12,62 »

Ju mera vatten och kolsyra som bildas vid torrdestillationsprocessen, desto större är sålunda ock reaktionsvärmet. Nu kan man visserligen tänka sig, att reaktionsvärmet skulle vara proportionellt mot det i det bildade vattnet och kolsyran ingående syret. I så fall beräknas reaktionsvärmet vid 14-dagarskolningen till 8,10 %, vid 8-timmars kolningen till 6,4 % och i vakuumkolningen till 4,8 % av vedens förbränningsvärme. Det är dock knappast antagligt, att en så enkel proportionalitet äger rum. Emellertid är den relativt goda överensstämmelsen med de experimentella talen påfallande, helst de senare icke kunna anses

[1] Försök till en teori för torrdestillation av trä. Arkiv f. kemi, Bd 5, N:o 7 (1913).

exakta, då de utgöra ett slutresultat av en mångfald bestämningar.

Men denna här påvisade exotermiska kolningsreaktion kan ske på mycket olika tidslängd. Endast om denna är relativt kort, uppkommer det fenomen, som kallas milans slagning. Det äger här tydligen alldeles samma förhållande rum, som beträffande sprängämnen. Ett krut kan ha så låg förbränningshastighet, att det endast kastar kulan ett fåtal meter från utloppet, men det kan ock föra kulan tusentals meter. Effekten beror på reaktionshastigheten.

Torrdestillationen är, såsom förut anfört, att anse såsom en intramolekulär förbränning av kol och väte till kolsyra och vatten. Denna process liknar ock förbränningen i det hänseendet, att värme utvecklas. Orsaken härtill är tydligen den, att syrets värmeenergi i de organiska kropparna aldrig är i så hög grad frigjort som i dess föreningar med enbart kol till kolsyra och med väte till vatten. Såvidt jag kunnat finna, innehåller formaldehyd, typen för alla kolhydrater, mera av detta positiva reaktionsvärme är någon annan syrehaltig kropp.

$CH_2O = C + H_2O$
1,370 hk = 970 hk + 400 hk frigjort värme
400 hk = 29,2 % av formaldahydsförbränningsvärme.

Formaldehyd förändrar sig ock spontant på flera sätt, bland annat till sockerarter, varvid cirka 17 % av dess förbränningsvärme frigöres.

Det är antagligt, att det vid vedens torrdestillation frigjorda värmet är underlaget för stenkolsbildningen, ty äfven om detta värme vid vanlig temperatur och tryck möjligen ej frigöres på ändlig tid, kan det tryck, som måste antagas förefinnas vid denna bildning, verka därhän, att förloppet får en ändlig hastighet.

Tryckt den 3 februari 1919.

Uppsala 1919. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 5. N:o 22.

Versuche über die katalytische Spaltung von Wasserstoffsuperoxyd.

Von

GÖSTA PHRAGMÉN.

Mit 5 Figuren im Text.

Mitgeteilt durch A. G. EKSTRAND und H. v. EULER.

Unter allen Enzymen ist nach dem gegenwärtigen Stand unserer Kentnisse dasjenige, welches Wasserstoffsuperoxyd in Sauerstoff und Wasser spaltet, am allgemeinsten verbreitet. Es ist in allen daraufhin untersuchten Zellen und Säften, wenn auch in sehr verschiedener Menge bezw. mit sehr verschiedener Wirksamkeit, gefunden worden und ist zweifellos an wesentlichen Lebenserscheinungen beteiligt.

Die quantitative Enzymforschung an lebenden Zellen ist erst seit wenigen Jahren begonnen, und speziell hinsichtlich der Katalase liegen bis jetzt keine Versuche vor, den Enzymgehalt per Zelle oder per Gewichtseinheit Zellsubstanz zu ermitteln.

In früheren Arbeiten über die Katalasewirkung in Extrakten tierischer und pflanzlicher Gewebe wurde auf die chemischen und physikalischen Bedingungen, welche die Wirksamkeit dieses Enzyms beeinflussen, nicht oder nur ungenügend Rücksicht genommen, und die Schlüsse, welche aus den betr. Versuchen gezogen wurden, sind deshalb von geringem Wert. Was den Einfluss der Azidität betrifft, so ist durch die Arbeiten von SÖRENSEN und von MICHAELIS in dieser Hinsicht ein Wandel geschaffen worden.

Die vorliegenden Versuche bilden die Vorarbeit zu einer Untersuchung über Katalasewirkung und Katalasebildung in Mikroorganismen, zunächst Hefezellen, welche im hiesigen Laboratorium in Fortzetzung früherer Arbeiten über andere Enzyme in Angriff genommen ist.[1] Da diese Untersuchung auf alkalische Lösungen ausgedehnt werden soll, erschien es erforderlich, zunächst unsere Kenntnisse über das Verhalten von Wasserstoffsuperoxyd in alkalischen katalasefreien Lösungen zu erweitern. Hierauf bezieht sich die erste Hälfte der Versuche.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde dann der zeitliche Verlauf der Peroxydspaltung durch lebende Hefezellen und die Abhängigkeit derselben von Hefemenge und Konzentration der Wasserstoffionen untersucht.

I. Spaltung des Wasserstoffsuperoxyds in alkalischer Lösung.

Versuchsmethodik.

Eine Anzahl gründlich ausgekochter Erlenmeyerkolben aus Jenaglas wurden mit 100 ccm der Pufferlösung beschickt, welche zur Bestimmung der Konzentration der Wasserstoffionen verwendet wurde. Zu dieser Pufferlösung wurden in einer bestimmten Zeit 50 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung zugesetzt. Zur Anwendung kam hierbei MERCK's Perhydrol, in der Regel verdünnt auf c:a 0,015 molar. Fast jeder Versuch wurde mit 5 Parallelversuchen ausgeführt. Die Wasserstoffsuperoxydlösung wurde zu den verschiedenen Kolben mit 30 Sek. Zwischenraum zugezetzt. 30 Sek. nach dem Zusatz zum letzten Kolben wurden dem ersten 10 ccm entnommen und in 5 ccm 4 n. H_2SO_4 einpipettiert. Aus den übrigen Kolben wurden mit den gleichen Zwischenräumen Proben entnommen, so dass also die erste Probe aus jedem Kolben ebenso viele halbe Minuten nach dem Mischen herausgenommen wurden, als die Anzahl der Kolben betrug. In den Tabellen wird die Zeit für die Entnahme der ersten Probe mit 0 bezeichnet. In derselben Weise wurden Proben nach 15 und 30 Minuten entnommen. Dieselben wurden

[1] Siehe die folgende Mitteilung von H. v. EULER und B. BLIX: Zur Kenntnis der Katalasewirkung in Hefezellen.

sobald als möglich mit 0,0098 n. $KMnO_4$ titriert. Die Anzahl der verbrauchten ccm ist in den Tabellen direkt angegeben.

Als Pufferlösungen wurden Mischungen von Phosphorsäure und Natronlauge für die höheren H-Konzentrationen angewandt; für die am stärksten alkalischen Lösungen wurde nur Natronlauge benützt. (Wenn bei einem Versuch beide Arten von Puffern angewandt worden waren, so sind die mit NaOH gewonnenen Zahlen in den Kurven mit ⊙ bezeichnet.) In den Phosphatmischungen war der gesammte Phosphorsäuregehalt $^1/_{10}$ molar (Tab. 1 und 2) oder $^1/_{20}$ molar. Die Konzentration der Wasserstoffionen wurde in Vergleichslösungen in Abwesenheit von H_2O_2 elektrometrisch bestimmt. Die Pufferlösungen wurden ziemlich konzentriert gewählt, damit die Konzentration der Wasserstoffionen bezw. p_H von der H_2O_2-Konzentration unabhängig angesehen werden kann. Die Phosphorsäure ist in bezug auf die Dissoziation ihres dritten Wasserstoffatoms schwächer als die Säure Wasserstoffsuperoxyd. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt, welche in jeder Tabelle näher angegeben ist.

Versuche.

Die Resultate sind in den folgenden Tabellen 1—13 zusammengefasst.

Tab. 1—13.

1.

	1	2	3	4	5
p_H =	10,8	11,2	11,6	12,0	12,2
0 Min.	11,6 cm³	11,6	11,5	11,6	11,6
15	6,6	5,8	5,8	5,6	6,5
30	3,7	3,1	3,1	3,9	3,4

H_3PO_4 0,1-molar. (Gesammter Phosphorsäuregehalt).

2.

	1	2	3	4	5
p_H =	10,8	11,6	12,2	11,75	13
0	13,9	13,6	13,8	13,7	13,7
15	8,1	7,1	7,8	6,3	9,7
30	4,9	3,8	3,9	3,1	6,6

In Spalte 1, 2, 3 H_3PO_4 0,1-molar.
In Spalte 4 H_3PO_4 0,05-molar.

3.

H_3PO_4 0,05-molar

	1	2	3	4	5
p_H =	10,9	11,4	11,7	11,9	12,2
0 Min.	13,1 cm³	13,0	13,1	13,0	13,1
15	8,3	7,5	6,6	9,4	9,9
30	5,3	3,7	2,0	5,5	5,6

4.

17°C.
H_3PO_4 0,05-molar.

	1	2	3	4	5	6
p_H =	8,0	10,8	11,4	11,6	11,8	12,4
0	11,1	10,8	10,7	10,8	10,6	10,7
15	11,1	5,9	4,8	4,6	5,1	6,0
30	11,1	3,3	2,0	1,9	2,3	2,5

5.

17°C.
In Spalte 1, 2, 3, 4, 5 H_3PO_4 0,05-molar.
In Spalte 6 nur NaOH.

	1	2	3	4	5	6
p_H =	10,8	11,4	11,6	11,8	12,4	12,7
0	10,7	10,6	10,7	10,8	10,9	10,8
15	5,4	4,5	4,4	4,5	4,7	2,9
30	2,9	2,0	1,8	1,9	1,8	0,5

6.

17°C.
In Spalte 1, 2, 3, 4, 5 H_3PO_4 0,05-molar.
In Spalte 6 nur NaOH.

	1	2	3	4	5	6
p_H =	10,8	11,4	11,6	11,8	12,4	12,7
0	10,5	10,4	10,3	10,5	10,7	10,8
15	5,2	4,4	4,3	4,3	4,8	2,9
30	2,9	1,9	1,7	1,6	1,7	0,4

7.

	1	2	3	4	5	6
p_H =	10,8	11,6	11,8	12,4	12,7	13,0
0 Min.	10,2 cm³	10,2	10,2	10,3	10,5	10,6
15	5,8	5,0	5,1	6,0	7,0	8,9
30	3,4	2,3	2,4	2,8	2,9	6,7

16°C.
In Spalte 1, 2, 3, 4 H_3PO_4 0,05-molar.
In Spalte 5 und 6 nur NaOH.

8.

	1	2	3	4	5	6
p_H =	10,8	11,6	11,8	12,4	12,7	13,0
0	11,3	11,2	11,3	11,4	11,5	11,6
15	6,4	5,7	5,9	6,5	6,7	9,4
30	3,7	2,9	3,0	3,0	2,4	7,0

17°C.
H_3PO_4 wie in 7.

9.

	1	2	3	4	5	6
p_H =	12,3	12,5	12,7	12,8	13,0	13,3
0	11,7	11,7	11,7	11,7	11,6	11,7
15	5,2	7,4	9,1	9,6	10,2	10,8
30	0,4	1,8	5,1	6,7	8,3	9,9

17°C.
Nur NaOH.

10.

	1	2
p_H =	12,6	12,9
0	13,3	13,3
5	12,8	13,0
10	11,7	12,3
25	6,9	10,1

11.

	1	2
p_H =	12,9	12,9
0	14,1	28,5
10	13,2	27,4
20	11,7	25,2
50	5,7	14,6

17°C.
In 10, 11 und 12 reinstes NaOH, v. KAHLBAUM.

12.

$p_H = 12{,}9$

	1	2	3
0	14,6	29,2	43,7
10	13,1	27,2	41,5
20	10,8	23,9	37,3
30	8,3	19,8	31,9
80	0,6	2,1	4,1

13.

18°C.
H_3PO_4 0,05 molar.

	1	2	3	4	5	6
$p_H =$	8,6	8,7	8,8	9,0	9,3	9,9
0	10,0	10,0	10,0	10,0	9,9	9,1
15	10,0	9,9	9,8	9,4	8,8	5,5
30	10,0	9,8	9,6	8,9	8,0	3,7

Ergebnisse.

Die Tab. 1—8 zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in den Phosphatmischungen ein Maximum bei etwa $p_H = 11{,}8$ besitzt, welches jedoch nicht besonders ausgeprägt ist. Die phosphatfreien, stärker alkalischen Lösungen zeigen bald grössere (Tab. 5, 6 und 8) bald kleinere (Tab. 7) Reaktionsgeschwindigkeit, obwohl, soweit irgendmöglich, übereinstimmende Versuchsbedingungen eingehalten worden waren. Ein Versuch, das erwähnte Maximum näher zu bestimmen, erschien also nicht lohnend. Dass die Spaltungsgeschwindigkeit sowohl mit steigender als mit fallender H.-Konzentrationen abnimmt, geht aus den Tab. 13 und 9 hervor. Besonders die Kurve zur Tab. 9 erinnert an eine Dissoziationskurve und es ist wahrscheinlich, dass die abnehmende Spaltungsgeschwindigkeit darauf beruht, dass das Salz, welches Wasserstoffsuperoxyd mit NaOH bildet, verhältnismässig beständig ist, und dass nur die undissoziierten H_2O_2-Moleküle der Spaltung unterliegen.

Nach CALVERT[1] ist die Dissoziationskonstante der schwachen Säure H_2O_2 angenähert 10^{-12}. Der Versuch, die obigen Resul-

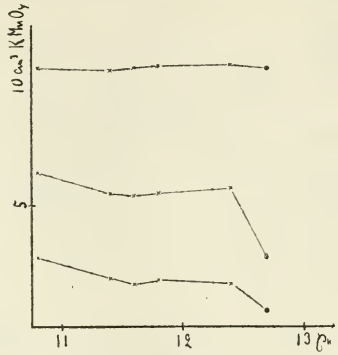


Fig. 1. (Zu Tab. 5.)

tate dementsprechend quantitativ zu berechnen stösst indessen auf grosse Schwierigkeiten. Aus den Tabellen 10, 11 und 12

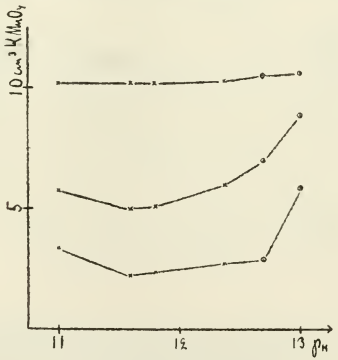


Fig. 2. (Zu Tab. 7.)

geht nämlich hervor, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur eine Funktion der H_2O_2-Konzentration ist.

[1] CALVERT, Zeitschr. f. physik. Chemie, **38**, 513 (1901).

Die Reaktionsgeschwindigkeiten wachsen nämlich zu Beginn der Reaktion, statt abzunehmen. Die Kurven zu Tab. 11 und

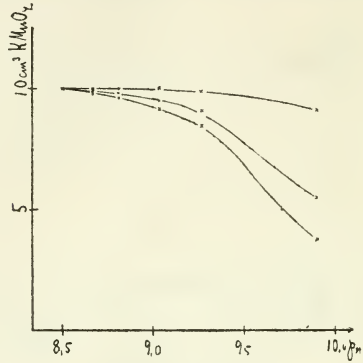


Fig. 3. (Zu Tab. 13.)

12 zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Anfangskonzentration wächst, ohne dass jedoch eine Proportionalität statthat.

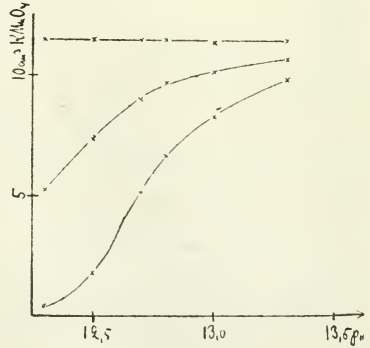


Fig. 4. (Zu Tab. 9.)

Bemerkenswert ist der Übergang von der recht grossen Spaltungsgeschwindigkeit bei $p_H = 9{,}9$ zu einer nicht mehr nachweisbaren Geschwindigkeit bei $p_H = 8{,}6$. Dass die erhaltenen

Ergebnisse auch durch das bei diesen p_H-Werten auftretende dreiwertige Phosphation beeinflusst werden, erscheint nicht ausgeschlossen.

Tab. 14 zeigt, dass mit Ammoniak und Ammoniumchlorid

Tabell 14.

	1	2	3	4
Minuten	p_H= 7,7	8,9	9,0	>9,5
0	18,2	18,1	18,1	18,4
20	16,6	12,6	11,8	18,1
40	—	—	—	17,6
50	16,4	8,4	5,7	—

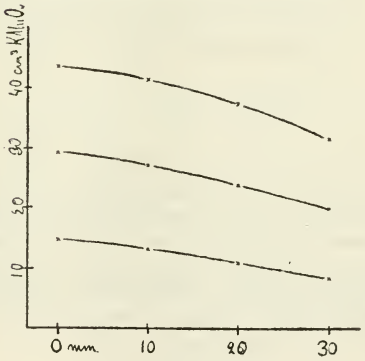


Fig. 5. (Zu Tab. 12.)

als Puffer eine grössere Reaktionsgeschwindigkeit erhalten wird, als wenn man eine stärker alkalische Phosphatmischung (Spalte 4) anwendet. In den Lösungen Spalte 1—3 war der NH_4Cl-Gehalt 0,01 n., der Phosphorsäuregehalt (Spalte 4) $^1/_{600}$ molar. Die H.-Konzentration wurde kolorimetrisch bestimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit in dieser verdünnten Phosphatmischung zeigte sich kleiner als in der konzentrierteren.

Bei einigen Versuchen, welche BREDIG[1] über die H_2O_2-Spaltung in alkalischer Lösung angestellt hatte, waren bedeutend kleinere Spaltungsgeschwindigkeiten beobachtet worden. Um zu ermitteln, in welchem Grade Verunreinigungen des Natriumhydroxyds das Resultat der Tab. 9 beeinflusst haben konnten, wurden zu den Versuchen, welche in Tab. 10, 11 und 12 angegeben werden, KAHLBAUM's reinstes Präparat (Natriumhydroxyd aus Natrium) angewandt. Wesentliche Unterschiede, nach welchen auf die Gegenwart katalytisch wirkender Verunreinigungen in unserer Natronlauge geschlossen werden könnte, traten jedoch nicht zu Tage.

Ein in der Tab. 15 wiedergegebener Versuch zeigt, dass Cyankalium schon in einer Konzentration von 10^{-4} die Spaltung vollkommen verhindert.

Tabell 15.

18°C.

KCN	10^{-4} norm.	10^{-3} norm.
0 Min.	9,6	9,6
30	9,5	9,6

Dieses Ergebnis deutet allerdings darauf hin, dass die H_2O_2-Spaltung unter der Einwirkung eines Katalysators verläuft. Ob dieser Katalysator bei den hier angegebenen Versuchen aus den Reagenzien oder aus dem Glas stammt, kann nicht entschieden werden. Wie BREDIG gefunden hat, üben schon äusserst geringe Mengen gewisser Metalle eine bedeutende katalytische Wirkung aus.

II. Verlauf der H_2O_2-Spaltung durch lebende Hefe.

Die Versuche wurden wie die im ersten Teil beschriebenen ausgeführt, nur mit der Veränderung, dass 50 ccm Pufferlösung mit 50 ccm H_2O_2-Lösung gemischt wurden, und hierauf der

[1] BREDIG, Zeitschr. f. physik. Chemie, **31**, 294 (1899).

Zusatz von 50 ccm Hefenemulsion erfolgte. Zu diesen Aufschlemmungen wurde die im hiesigen Laboratorium vielfach untersuchte Brennereioberhefe SB II angewandt.

Wenn bei diesen Versuchen p_H nicht zwischen 5 und 7 lag, so war ein ziemlich grosser Gehalt an Puffersalz notwendig, um die H.-Konzentration während des Versuchs konstant zu halten. Tab. 16 bezieht sich auf einen Versuch, den Reaktionsverlauf in angenähert neutraler Lösung zu bestimmen. Für gelöste Katalase haben SÖRENSEN[1] und MICHAELIS[2] ein Maximum der Wirkung bei $p_H = 7$ gefunden.

Im Kolben 1 war die Hefenemulsion genau doppelt so stark wie im Kolben 2 und enthielt 0,33 g Hefe (Trockengewicht 27 %) in 100 ccm Reaktionsmischung.

Tabell 16.

Minuten	Kolben 1	k . 10^3	Kolben 2	k . 10^3
0	20,2	—	20,3	—
10	17,6	6,0	18,9	3,1
20	15,4	5,8	17,8	2,6
45	10,8	6,2	14.9	3,1
55	9,5	5,8	13 8	3,3
90	5,6	6,6	10,6	3,3

Der in der Tab. 16 angegebene Reaktionskoeffizient

$$k = \frac{1}{t_n - t_{n-1}} \log \frac{c_{n-1}}{c_n}$$

ist in ziemlich hohem Grad konstant: der Verlauf entspricht demgemäss demjenigen einer monomolekularen Reaktion. Die Konstanten sind im Versuch 1, also bei der doppelten Hefemenge, doppelt so gross als im Versuch 2. Die Abweichungen von der Proportionalität sind nicht grösser als dass sie sich aus

[1] SÖRENSEN, Ergebnisse der Physiol., **12**, 393; 1912, Biochem. Z., **21**, 131, 1909).

[2] MICHAELIS, Biochem. Zeitschr., **53**, 390 1913).

der Neigung der Hefe erklären lassen, sich aus der Emulsion abzusetzten. Jedenfalls weisen die Reaktionskoeffizienten keine Neigung auf, mit der Zeit abzunehmen, eine Erscheinung die gewöhnlich bei den Versuchen mit Hefenextrakt eintritt, wo die Katalase im Verlauf der Reaktion zerstört wird.

Die folgende Tab. 17 zeigt die Abhängigkeit der Katalasewirkung der lebenden Hefe von der $H^{\cdot}$-Konzentration.

Tab. 17.

	1	2	3	4	5
Minuten	$p_H = 3{,}5$	4,1	5,1	5,3	7,9
0 Min.	13,3 cm³	13,2	12,7	12,3	12,2
15	10,0	10,6	9,2	8,0	7,3
35	6,8	7,6	6,0	4,7	4,1

Puffer:
Im Versuch 1, 4, 5: 0,05-mol. H_3PO_4.
Im Versuch 2, 3: 0,01 n. NaAc.
Hefe:
0,33 g (28 %) auf 100 ccm

Die Katalasewirkung der lebenden Hefe ist von p_H bedeutend weniger abhängig als diejenige des Hefensaftes, welche bei $p_H = 4$ schon so gut wie vollständig gehemmt wird.

Um zu untersuchen, ob bei den angestellten Versuchen mit lebender Hefe ein Teil der Katalase aus den Zellen ausgetreten ist, wurden folgende Versuche angestellt: Eine wie oben beschrieben hergestellte Reaktionslösung mit Phosphat als Puffer und $p_H = 7$ wurde ein Viertelstunde nach der Herstellung filtriert. Der Mischung wurden Proben von 10 ccm entnommen. Verbraucht wurden bei 2 Versuchen:

Minuten	ccm 0,0098 n.	$KMnO_4$
0	7,7	7,8
15	7,7	7,9

Es hat also keine Spaltung stattgefunden, woraus zu schliessen ist, dass ausserhalb der Zellen keine Katalase vorhanden ist.

2 g frische Hefe wurden in 100 ccm Wasser aufgeschlemmt und nach 2 Stunden abfiltriert. Das Filtrat wurde wiederholter Filtration unterworfen, bis es ziemlich klar erschien. 25 ccm

dieses Filtrats wurden zu 100 ccm H_2O_2-Lösung zugesetzt, welche ungefähr $^1/_{100}$ mol. in bezug auf H_3PO_4 war, p_H ungefähr gleich 7. Zur Titration einer Probe von 10 ccm wurden sowohl gleich nach der Mischung als nach einer Stunde 14,1 $KMnO_4$-Lösung verbraucht; Katalasewirkung der zellenfreien bezw. zellenarmen Lösung konnte auch hier nicht nachgewiesen werden.

Stockholms Högskola, Biochemische Abteilung.

Tryckt den 7 februari 1919.

Uppsala 1919. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 5. N:o 23.

Zur Kenntnis der Katalasewirkung in Hefezellen.

Von

HANS v. EULER und RAGNAR BLIX.

Mit 2 Figuren im Text.

In einer Reihe von Arbeiten hat der eine von uns mit mehreren Mitarbeitern[1] die Enzymbildung in Mikroorganismen studiert und zunächst die Bildung der *Invertase* in Kulturhefen untersucht. Aus unseren Ergebnissen, besonders aus dem Umstand, dass bei der Invertasebildung der gärfähige Zucker nicht durch ein kohlenstoffhaltiges, nicht gärfähiges Material wie Mannit u. dergl. ersetzt werden kann, haben wir in Berücksichtigung der bekannten Versuche von F. EHRLICH den Schluss gezogen, dass die Invertasebildung an diejenigen Bedingungen geknüpft ist, unter welchen die Neubildung des Protoplasmas eintritt. Die Vermehrung der Invertase geschieht also nicht durch eine Sekretion aus dem Plasma oder sonstigen Zellbestandteilen, sondern es handelt sich dabei um eine Synthese, zu welcher die durch die Gärung zu liefernde Energie ebenso notwendig ist, wie überhaupt zur Bildung von Protoplasma in der Hefenzelle.

Ähnliche Vorbehandlungen, wie diejenigen, welche zu einer Vermehrung der Invertasewirkung in der Hefe führen, steigern gleichzeitig auch andere Enzymwirkungen.[2] Dies trifft allerdings nicht für sämtliche Hefenenzyme zu, und bei denjenigen En-

[1] EULER u. JOHANSSON, Zeitschr. f. physiol. Chem. 76, 388; 78, 246; 1912. EULER u. CRAMÉR, ebenda, 88, 430; 89, 272; 1914.

[2] EULER u. MEYER, Zeitschr. f. physiol. Chem. 79, 298; 1912. EULER u. DERNBY, ebenda 89, 408; 1914.

zymwirkungen, welche erhöht werden, ist, wie gleich betont wurde, die Zunahme prozentisch sehr ungleich.

Was die *Katalase* betrifft, so war bis jetzt über den Grad der Wirksamkeit dieses Enzymes in der lebenden Hefe nichts Quantitatives bekannt. Es musste zunächst die Anwendbarkeit der Messmethoden geprüft werden. Herr G. PHRAGMÉN hat in der vorhergehenden Arbeit[1] gezeigt, dass die Spaltung durch lebende Hefe nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen verläuft, und dass die Reaktionskonstanten proportional mit der Hefemenge[2] wachsen. In dieser Hinsicht entsprechen die Verhältnisse bei der Katalase den früher für Invertase festgestellten Tatsachen.

In anderer Hinsicht treten aber Verschiedenheiten auf. Die Invertasewirkung lebender Zellen lässt sich bei gegebener Zuckerkonzentration durch die Inversionskoeffizienten k, bezw. soweit das Produkt Reaktionskoeffizient × Zuckerkonzentration konstant ist, durch den Quotienten

$$\frac{\text{k . g Zucker}}{\text{Zellenzahl}}$$

[1] G. PHRAGMÉN, Diese Festschrift Nr. 22, 1918.

[2] Dieses Ergebnis konnten wir durch einen weiteren Versuch bestätigen. Wie der folgende Versuch zeigt, tritt Proportionalität innerhalb der untersuchten Grenzen zu Tage, wenn die Untersuchung bei der Temperatur 0° stattfindet. Arbeitet man zwischen 15° und 20° oder bei noch höherer Temperatur, so treten merkliche und schliesslich starke Abweichungen von der Proportionalität auf, indem Verdoppelung der Hefenmenge nicht die doppelte Reaktionsgeschwindigkeit, sondern eine kleinere Geschwindigkeit hervorruft.

A. 0,1 g Hefe (26,4 %) in 100 ccm 0,4-proz. Natriumphosphatlösung aufgeschlemmt; 50 ccm davon mit 50 ccm 0,02 n. Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt. $p_H = 6{,}8$.

B. Derselbe Versuch mit 0,2 g Hefe.

C. Derselbe Versuch mit 0,4 g Hefe.

Temp. 0°

Minuten	A		B		C	
	ccm	k . 10^4	ccm	k . 10^4	ccm	k . 10^4
0	5,2	—	5,2	—	5,2	—
15	5,0	11	4,8	23	4,5	42
30	4,8	11	4,4	24	3,7	49
45	4,7	10	4,1	23	3,2	47
60	4,5	10	3,8	21	2,8	45

ausdrücken; wie aus zahlreichen Arbeiten des hiesigen Laboratoriums hervorgeht, kann dieser nach dem gegenwärtigen Stand der Kenntnisse als ein Maass des Invertasegehaltes[1] der Hefe angesehen werden. Mit der gleichen Menge ein und derselben Hefe wird nämlich unter übereinstimmenden äusseren Bedingungen (Temperatur, Azidität usw.) die gleiche Invertasewirkung erzielt, unabhängig davon, ob die Zellen durch Trocknen entwässert wurden (soweit hierbei eine für die Invertase schädliche Temperatur nicht geherrscht hat), oder durch Toluol bezw. Chloroform an Zuwachs und Gärtätigkeit gehemmt wurden oder ob die Hefe frisch zur Anwendung kam.

Wie in den folgenden Versuchen gezeigt wird, liegen bei der Katalase die Verhältnisse nicht so einfach, vielmehr wird die Katalasewirkung der Zellen in hohem Grade durch solche äussere Bedingungen beeinflusst, welche die Invertasewirkung nicht verändern. Diese Bedingungen müssen ermittelt werden, bevor eine Klarheit über die Bildung des studierten Enzyms in der Zelle gewonnen werden kann, und sie schienen uns für die Beurteilung der Enzymwirkungen in lebenden Zellen überhaupt von prinzipieller Bedeutung, so dass wir unsere diesbezüglichen Versuche hier mitteilen wollen.

I. Versuchsmethodik.

Zur Verfolgung von Wasserstoffsuperoxydspaltungen liegen drei Methoden vor.

Nach der ersten wird das aus dem Peroxyd freigemachte Sauerstoffgas volumetrisch gemessen. Hierzu sind mehrere, von einander nicht wesentlich verschiedene Verfahren angegeben

[1] Mit welchen Einschränkungen der Begriff Invertasegehalt hier einstweilen anzuwenden ist, wurde bereits früher (vergl. H. EULER, Biochem. Zeitschr. 85, 407; 1918) mehrfach betont. Das Gleiche gilt für den im folgenden öfters wiederkehrenden Ausdruck Katalasegehalt. Es steht nach dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse nicht fest, ob die Menge der Enzymmoleküle selbst eine Veränderung erfährt. Eine vermehrte Enzymwirkung einer bestimmten Anzahl lebender Zellen kann nämlich auch eintreten durch eine Verminderung eines Paralysators oder durch die Vermehrung eines Aktivators oder Co-Enzyms. Bei der Invertase hat man solche spezifischen Paralysatoren bezw. Hilfsstoffe bis jetzt nicht beobachtet. Bei der Katalase sind hingegen Einflüsse solcher Stoffe mehrfach beschrieben worden.

worden (LIEBERMANN, WALTON,[1] BATELLI, SANTESSON,[2] E. HAMMARSTEN, WEICHART u. APITZSCH[3] u. a.). Die Methode hat den Vorteil, dass sie sich auch beim Arbeiten mit gefärbten und stark trüben Lösungen und Emulsionen anwenden lässt.

Von den Titrationsmethoden ist diejenige mit Kaliumpermanganat am meisten angewandt worden und am besten ausgearbeitet. (SENTER,[4] EULER,[5] WAENTIG u. STECHE[6] u. a.)

Die jodometrische Methode ist u. a. von JOLLES[7] benutzt worden. Beim Arbeiten mit Emulsionen, welche Mikroorganismen enthalten, liefert sie, wie JORNS[8] richtig angiebt, Anlass zu Irrtümern, da Jod gebunden wird.

Von den beiden ersteren Methoden ist vielleicht die volumetrische bequemer und bei geeigneter Anwendung meist ausreichend genau; die Permanganatmethode gibt, wo sie überhaupt anwendungsfähig ist, genauere Resultate, wie dies schon SENTER und in letzter Zeit wieder WEICHARDT u. APITZSCH betont haben.

Zu den folgenden Versuchen wurde deshalb überall, wo dies möglich war, die Permanganatmethode angewandt, und zwar wurde in der Regel mit 0,01 norm. Permanganatlösung unter Zusatz von Eis und etwas Schwefelsäure titriert.

Nur wo Permanganat auf anwesende Zusätze wie Glukose, Thymol u. a. einwirken konnte, wurde die Peroxydspaltung volumetrisch verfolgt.

Als Hefe kam bei der Mehrzahl der Versuche unsere Brennerei-Oberhefe S. B. II zur Anwendung. Einzelne Vergleichsversuche wurden mit einer Brauerei-Unterhefe angestellt; dies ist besonders angegeben.

Es erwies sich bei mehreren Versuchen wünschenswert, in den Emulsionen einen Puffer anzuwenden, um die p_H-Werte leichter konstant halten zu können. Wie der Versuch zeigt, ist die Einwirkung von Natriumphosphat auf die Spaltungsgeschwindigkeit gering.

---

[1] WALTON, Zeitschr. f. physik. Chem. 47, 188; 1904.
[2] SANTESSON, Skand. Arch. f. Physiol. 23, 99; 1910.
[3] WEICHARDT u. APITZSCH, Biochem. Zeitschr. 90, 337; 1918.
[4] SENTER, Zeitschr. f. physik. Chem. 44, 257; 1903.
[5] EULER, Hofm. Beitr. 7, 1; 1906.
[6] WAENTIG u. STECHE, Zeitschr. f. physiol. Chem. 72, 226; 1911.
[7] JOLLES, Münch. med. Woch. 1904, 2083.
[8] JORNS, Arch. f. Hyg. 67, 134; 1908.

0,2 g Hefe in 100 ccm Wasser (A) bezw. in 100 ccm 0,2-proz. Natriumphosphatlösung (B) aufgeschlemmt. Von diesen Emulsionen je 50 ccm zu 50 ccm 0,02 n. Peroxydlösung.

	A	B
$k \cdot 10^4$	34	30
p_H	6,6	6,4

II. Steigerung der Katalasewirkung per Zelle bezw. Gewichtseinheit Hefe bei der Gärung.

Lässt man frische Hefe in verdünnten Zuckerlösungen gären, so beobachtet man — besonders in Gegenwart von Stickstoffnahrung und von Nährsalzen — wie eingangs erwähnt, eine Anreicherung gewisser Enzyme, besonders der Invertase, per Zelle oder per Gewichtseinheit Hefensubstanz gerechnet.

Sucht man in der gleichen Weise die *Katalasewirkung* der Hefenzelle zu erhöhen, so fallen die diesbezüglichen Versuche tatsächlich ebenfalls positiv aus. Wird beispielsweise 1 Liter LINDNER'sche Nährlösung, welche 20 g Rohrzucker per Liter enthält, mit 10 g Hefe vergoren, so steigt innerhalb 24 Stunden die Katalasewirkung per Zelle erheblich an. Der Vergleich einer solchen Hefe mit der ursprünglichen — von jeder Probe wurden 0,2 g Hefe in 100 ccm einer 0,4 n. Natriumphosphatlösung aufschlemmt und davon 50 ccm, mit 50 ccm Peroxydlösung vermischt ($p_H = 6{,}7$) — ergab die Konstanten:

	Nicht vorbehandelt	Vorbehandelt
$k \cdot 10^4$	43	61

Bei anderen Versuchen wurde die Hefe nur mit phosphathaltiger Rohrzuckerlösung ohne Stickstoffnahrung vorbehandelt; dabei wuchsen die Werte $k \cdot 10^4$ von 39 bis 55.

Nach einer Reihe ähnlicher Ergebnisse wurde untersucht, in welchem Grade diese Zahlen reproduzierbar sind, bezw. durch welche Faktoren sie beeinflusst werden.

Zunächst wurde der Einfluss eines Reduktionsmittels, Methylenblau,[1] untersucht. Der Zusatz von 0,1 % Methylenblau

[1] Methylenblau wirkt auf die Gärung durch lebende Hefe insofern wie eine Anzahl von Protoplasmagiften ein, als mässige Konzentrationen die Gärkraft hemmen, während in sehr grosser Verdünnung eine deutliche, wenn

ruft, offenbar bis zum Verbrauch des Reduktionsmittels selbst, eine Beschleunigung hervor.

Mit Acetaldehyd, welcher wegen seiner Rolle bei der Gärung und als Oxydationsprodukt des Äthylalkohols in Betracht kam, haben einige Versuche dagegen eine Hemmung ergeben.

Diese Versuche, welche einstweilen nicht weiter verfolgt wurden, zeigten schon, dass die bei der Vorbehandlung der Hefe erhaltenen Reaktionskonstanten von verschiedenen Nebenwirkungen, welche bei der Vorbehandlung eintreten können, nicht unwesentlich beeinflusst werden,[1] und dass sie also zu Schlüssen über den Enzymgehalt der Zellen nicht in ähnlicher Weise verwendet werden dürfen, wie dies hinsichtlich der Invertasewirkung geschehen konnte.

---

auch nicht besonders grosse Aktivierung eintritt. Dabei wird Methylenblau selbst reduziert. Diese Reduktion ist, wie HARDEN und YOUNG an getrockneter Hefe nachgewiesen haben, von der Gegenwart eines Stoffes abhängig, welcher aus der getrockneten Hefe durch Auswaschen entfernt werden kann.

Versuch (volumetrisch ausgeführt).

A. 0,4 g Hefe (Trockengew. 26,2 %) in 100 ccm 0,4 n. Phosphatlös. aufgeschlemmt; die Lösung mit $0{,}05$ g Methylenblau versetzt und auf $p_H = 6{,}8$ gebracht.

B. Der gleiche Versuch mit 0,1 g Methylenblau.

C. Parallelversuch ohne Methylenblau.

Minuten	ccm O_2		
	A	B	C
30	19	22	12
60	24	29	18
75	26	30	

[1] Da die Katalase zweifellos an den wesentlichsten Lebensprozessen der Zellen, vermutlich an den Oxydationen beteiligt ist, wurde die Einwirkung von verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung auf die Zymasewirkung, bezw. Zymasebildung studiert. Wie der folgende Versuch zeigt, rief eine verdünnte H_2O_2-Lösung eine Schwächung der Gärkraft hervor.

A. 2 g nicht vorbehandelte Hefe (Trockengewicht 27,0 %) in 200 ccm proz. Rohrzuckerlös, enthaltend 4 g NaH_2PO_4. $p_H = 5$.

B. 2 g Hefe werden 2 Stunden mit 100 ccm $^1/_{50}$ n. H_2O_2-Lösung vorbehandelt. Dabei wird das Wasserstoffsuperoxyd quantitativ zerlegt. In dieser Lösung werden nun 8 g Rohrzucker + 4 g NaH_2PO_4 aufgelöst; hierauf Verdünnung auf 200 ccm. $p_H = 5$.

Wir müssen uns also einstweilen mit der Feststellung der Tatsache begnügen, dass die *Katalasewirkung frischer Hefe durch Vorbehandlung mit synthetischer Nährlösung* (Rohrzucker, Asparagin, Kaliumphosphat, Magnesiumsulfat) *stark erhöht wird, und wenden uns nun anderen Einflüssen zu, welche in besonders auffallender Weise die Katalasewirkung frischer Hefe erhöhen.*

III. Versuche über das Verhalten der Katalase in frischen Hefezellen.

Unsere Absicht war nun zu untersuchen, inwieweit die in frischer Hefe per Zelle gefundene Katalasewirkung als eine *reine Enzymwirkung* zu betrachten ist, mit anderen Worten, ob sich die Katalase in der frischen Hefe *wie Invertase oder wie der Zymasekomplex verhält.*

1. *Einfluss von organischen Protoplasmagiften.*

Toluol, Thymol, Chloroform u. a. Narkotika, welche mit dem Zellinhalt nicht oder nur langsam chemische Reaktionen eingehen, beeinflussen frische Hefe bekanntlich in der Weise, dass die Vermehrung der Hefe und der grösste Teil ihrer Gärtätigkeit sowie andere an das Protoplasma gebundene Reaktionen unterdrückt werden, während die Wirkungen freier, in den Zellen befindlicher Enzyme unbeeinflusst bleiben.

Wie sich Katalase in dieser Hinsicht verhält, war bisher unbekannt. In der älteren Literatur haben wir eine Angabe von GOTTSTEIN[1] gefunden, nach welcher Protoplasmagifte keinen merklichen Einfluss auf Hefezellen ausüben soll.

Minuten	ccm CO_2	
	A	B
15	15,5	15
30	29	26
45	44	40
60	61	53
75	79	69
90	98	83

[1] GOTTSTEIN, Virchows Archiv, 133, 295; 1893.

Versuch 1 a.

A. 0,2 g Hefe (26,6 %) in 100 ccm Wasser aufgeschlemmt, das durch Zusatz von 0,5 ccm Toluol gesättigt war. Hierauf 50 ccm dieser Emulsion mit 50 ccm 0,0185 n. H_2O_2-Lös. gemischt. $p_H = 6{,}2$,

B. Parallelversuch ohne Toluol. $p_H = 6{,}8$.

Minuten	A. Mit Toluol		B. Ohne Toluol	
	ccm	k . 10^4	ccm	k . 10^4
0	5,2	—	5,2	—
10	4,8	35		
20	4,4	36	4,9	13
30	4,0	38	4,7	13
40	3,8	34	4,6	13
50	3,5	34	4,5	13
60	3.3	33	4,4	12
		35		13

Es ergab sich also eine starke Aktivierung (Verhältnis 1 : 2,7), welche durch die folgenden Versuche bestätigt wird.

Versuch 1 b.

Genau die gleiche Versuchsanordnung wie bei 1 a, nur betrug p_H bei beiden Parallelversuchen übereinstimmend 6,2.

Minuten	A. Mit Toluol		B. Ohne Toluol	
	ccm	k . 10^4	ccm	k . 10^4
0	5,2	—	5,5	—
20	3,5	86	4,8	29
30	2,8	89	4,5	29
40	2,3	89	4,3	27
50	1,9	87		
60	1,6	85	3,8	28
		87		28

Auch dieser Versuch zeigt die starke Vergrösserung der Katalasewirkung, und zwar im Verhältnis 1 : 3,1. Dass die Er-

gebnisse der beiden Versuche quantitativ nicht besser übereinstimmen, liegt wohl zum Teil an der Verschiedenheit von p_H bei 1 a, hauptsächlich aber an der ungleichen Aufschlemmung des Toluols, welches — in Wasser sehr wenig löslich — mit der Hefe nicht immer gleichartig in Berührung kommt.

Versuch 2 a.

Ähnliche Versuche wie mit Toluol wurden mit Chloroform angestellt. In zwei Parallelversuchen wurden 0,2 g frische Hefe (Trockensubstanz 30,2 %) in 100 ccm Wasser, bezw. in 100 mit Chloroform gesättigten Wassers aufgeschlemmt. Je 50 ccm dieser Emulsionen wurden unmittelbar darauf mit 50 ccm 0,0185-n. H_2O_2-Lös. vermischt.

Minuten	A. Mit Chloroform		B. Ohne Chloroform	
	ccm	k . 10^4	ccm	k . 10^4
0	5,6	—	5,6	—
20	2,7	158	5,05	22
30	1,8	164	4,8	22
40	1,4	150	4,6	21
50	0,9	158	4,2	25
		158		22,5

Aktivierung im Verhältnis 1 : 7,0

Versuch 2 b.

Genau die gleiche Versuchsanordnung wie bei 1 a. Die Werte von p_H bei A und B übereinstimmend 6,5.

Minuten	A. Mit Chloroform		B. Ohne Chloroform	
	ccm	k . 10^4	ccm	k . 10^4
0	5,6	—	5,6	—
10	3,4	167	—	—
20	2,5	150	4,8	26
30	1,6	159	4,5	26
40	1,2	155	4,1	21
50	0,8	159	4,0	26
		158		25

Aktivierung im Verhältnis 1 : 6,3.

Die Vergrösserung der Katalasewirkung durch Chloroform ist unter den hier eingehaltenen Bedingungen nach unseren Versuchen etwa doppelt so gross als diejenige durch Toluol.

Versuch 3.

Ein ähnlicher Versuch wurde mit Thymol angestellt, und zwar, da Thymol von Permanganat angegriffen wird, nicht durch Titration, sondern volumetrisch.

A. 0,2 g Hefe in 100 ccm mit Thymol gesättigten Wassers aufgeschlemmt, 50 ccm davon mit 50 ccm 0,0185 n. H_2O_2-Lösung gemischt.

B. Parallelversuch ohne Thymol.

Minuten	ccm O_2 (15°; feucht)	
	Mit Thymol	Ohne Thymol
15	12	11
30	14	13
60	22	16
90	28	20
105	30	21

Schon durch die sehr geringe in Wasser lösliche Menge Thymol wird also eine starke Aktivierung hervorgerufen. Hier nimmt während des Versuchs die Aktivierung mit der Zeit zu.

Versuch 4.

Mit Toluol, Thymol und Chloroform, welche in Wasser eine sehr geringe Löslichkeit besitzen, konnte der Einfluss der *Konzentration* des Aktivators nicht untersucht werden.

Es wurde daher ein weiterer Versuch mit einem wasserlöslichen Protoplasmagift angestellt, und zwar mit *Phenol.*

In drei Parallelversuchen wurden 0,4 g frische Hefe (Trokkensubstanz 26,6 %) in 100 ccm Wasser und 10 ccm 8-proz. Dinatriumphosphatlösung aufgeschlemmt und mit 0 bezw. 0,5 und 2 g Phenol versetzt. Zu den Emulsionen wurden 100 ccm $^1/_{100}$-n. H_2O_2 zugegeben. Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit geschah volumetrisch.

Minuten	ccm O_2		
	Ohne Phenol $P_H = 7$	Mit 0,5 g Phenol $P_H = 6{,}9$	Mit 2 g Phenol $P_H = 6{,}6$
20	7,5	9,0	14,2
40	9,5	14,5	18,6
60	11,5	18,3	21,5
80	13,5	19,5	22,5

Die erhaltenen Zahlen zeigen, dass sich bei Phenol mehrere Einflüsse geltend machen. Zu Beginn der Reaktion ist die Aktivierung einigermaassen proportional der zugesetzten Phenolmenge; schon nach $^1/_2$ Stunde macht sich aber ein schädigender Einfluss des Phenols auf das Enzym bemerkbar, und zwar in der konzentrierteren Phenollösung stärker als in der verdünnteren, so dass die Proportionalität zwischen Phenolmenge und Aktivierung vollständig verschwindet, und der zeitliche Fortschritt der Peroxydspaltung immer mehr gehemmt wird.

Es ist übrigens nicht ausgeschlossen, dass bei Anwendung von 2 g Phenol das Maximum der Aktivierung bereits überschritten war.

Aus den Versuchen 2 bis 4 ergibt sich also das auffallende Resultat, dass die Katalasewirkung der frischen Hefe durch Zusatz sehr geringer Mengen von Protoplasmagiften auf ihren 2- bis 6-fachen Wert, vermutlich höher, gesteigert werden kann.

Bevor man der Ursache dieses eigentümlichen Effektes weiter nachgeht, wird man fragen, ob bei anderen enzymatischen Reaktionen ähnliche Wirkungen bekannt sind.

Die Reizwirkungen sehr kleiner Mengen von Protoplasmagiften auf den Gärungsvorgang der Hefe, wie sie z. B. HANS u. BETH EULER sowie EULER und SAHLÉN[1] gemessen haben, können als Analogiefälle nicht in Betracht kommen; die Aktivierung ist dort von einer ganz anderen Grössenordnung und geht bei etwas gesteigerten Giftmengen in eine Hemmung über. Eine starke Vergrösserung einer Enzymwirkung, nämlich der

[1] EULER, HANS u. BETH, Fermentforschung 1, 465; 1916.
EULER u. SAHLÉN, Zeitschr. f. Gärungsphysiol. 3, 225; 1913.

Karboxylasewirkung lebender Hefe ist von H. u. B. EULER (l. c.) und von EULER u. LÖWENHAMN beschrieben worden.[1]

Eine weitere interessante Analogie ist die Hervorrufung der Phosphatesewirkung frischer Hefe durch Toluol und Chloroform, welche 1912 von EULER und JOHANSSON[2] beschrieben wurde.

Unterschiede zwischen den beiden Fällen liegen insofern vor, als die Zymophosphatsynthese durch frische Hefe ohne Zusatz von Toluol u. s. w. überhaupt nicht eintritt.

Unser neuer Effekt muss quantitativ noch weiter erforscht werden, insbesondere hinsichtlich des Einflusses der Einwirkungszeit und der Konzentration der Aktivatoren und bezüglich der Umkehrbarkeit der Aktivierung.

Einstweilen haben wir uns der Frage zugewandt, ob eine ähnliche Erhöhung der Katalasewirkung von Hefezellen in anderer Weise hervorgerufen werden kann.

Unsere nächsten Versuche betrafen die

2. *Veränderung der Katalasewirkung beim Trocknen der Hefe.*

Versuch 5 a.

A. 0,2 g frische Hefe von der Trockensubstanz 26,8 % wurden in 100 ccm Wasser aufgeschlemmt. Von dieser Emulsion wurden 50 ccm mit 50 ccm 0,0185 n. H_2O_2-Lösung vermischt. $p_H = 7{,}3$.

B. Die gleiche Hefe wurde 3 Stunden lang bei Zimmertemperatur getrocknet (Trockensubstanz nunmehr 54,2 %). Nun wurden 0.2 g in 100 ccm Wasser aufgeschlemmt und 50 ccm davon mit 50 ccm 0,0185 n. H_2O_2-Lös. versetzt. $p_H = 7{,}3$.

C. Die gleiche Hefe wurde 20 Stunden lang bei Zimmertemperatur getrocknet (Trockengewicht nunmehr 87,4 %). 0,02 g dieser Hefe wurde wie oben behandelt. $p_H = 7{,}5$.

[1] EULER u. LÖWENHAMN, Zeitschr. f. physiol. Chem. 97, 279; 1916. Dass brenztraubensaure Salze auch in Gegenwart von Toluol und Chloroform vergoren werden, war bereits von NEUBERG und seinen Mitarbeitern (Biochem. Zeitschr. 36, 76; 1911) angegeben worden, welche jedoch die Aktivierung nicht beobachtet hatten; vergl. übrigens auch Biochem. Zeitschr. 79, 376; 1917.

[2] EULER u. JOHANSSON. Zeitschr. f. physiol. Chem. 80, 175; 1912.

Minuten	A		B		C	
	ccm	k . 10^4	ccm	k . 10^4	ccm	k . 10^4
0	5,6	—	5,4	—	4,8	—
10	5,3	24	4,5	79	3,4	150
20	4,9	29	3,8	76	2,5	142
30	4,6	28	3,2	75	1,9	134
40	4,4	26	2,7	75	1,4	132
50	4,2	25	2,4	70	—	—
60	4,0	24	1,9	75	—	—
		25		75		140

Berechnet man die erhaltenen Konstanten auf das Trockengewicht 0,05 g, so ergeben sich folgende Zahlen:

Trockensubst. der Hefe, %	Trocknungsdauer Stunden	k . 10^4	Verhältnis der Reaktions-Konst.
36,5	—	25	1,0
78,6	3	34	1,4
87,4	20	400	16,0

Versuch 5 b.

Ein vor dem Versuch 5 a angestellter orientierender, völlig analoger Versuch hatte folgende Resultate ergeben:

Trockensubst. der Hefe	Trocknungsdauer Stunden	k . 10^4	Verhältnis der Reaktions-Konst.
26,5 %	—	16	1,0
38,6 %	3	32	2,0
87,5 %	20	175	11,0

Der Grad der Erhöhung der Katalasewirkung durch Trocknung ist offenbar abhängig von der Dauer und Temperatur der Trocknung, dem Ausgangszustand der Hefe u. s. w.

Der gleiche Effekt, welcher hier bei der Brennerei-Oberhefe SB II festgestellt war, wurde nun auch bei einer *Unterhefe*, und zwar unserer Rasse H, untersucht.

Versuch 6.

A. 0,2 g frische Hefe (Trockensubstanz 36,4 %) wurden in 100 ccm Wasser aufgeschlemmt; davon 50 ccm mit 50 ccm $^1/_{50}$ n. H_2O_2-Lösung vermischt.

B. Die gleiche Hefe wird 3 Stunden bei Zimmertemperatur getrocknet (Trockensubstanz nunmehr 78,6 %); dann wie oben 0,2 g in 150 ccm Wasser aufgeschlemmt, 50 ccm hierauf mit 50 ccm $^1/_{50}$ n. H_2O_2-Lösung versetzt.

C. Die gleiche Hefe wird 20 Stunden bei Zimmertemperatur getrocknet (Trockensubstanz nunmehr 87,4 %); 0,02 g in 100 ccm Wasser aufgeschlemmt und dann wie oben behandelt.

Minuten	A		B		C	
	ccm	k . 10^4	ccm	k . 10^4	ccm	k . 10^4
0	4,7	—	4,8	—	4,8	—
10	4,2	48	2,1	359	4,2	58
20	3,8	46	0,9	363	3,8	51
30	3,4	47	0,6	310	3,2	46
40	3,1	45	0,2	345	2,9	44
50	2,7	48		344	2,7	42
60	2,5	46				48
		47				
	Trockensubst. . . 0,073 g		Trockensubst. . . 0,157 g		Trockensubst. . . 0,0175 g	
	Berechnet auf		Berechnet auf		Berechnet auf	
	Trockensubst. . 0,06 g		Trockensubst. . 0,06 g		Trockensubst. 0,06 g	
	k . 10^4 = 38,6		k . 10^4 = 131		k . 10^4 = 165	

Man findet also für unsere Unterhefe:

Trockensubst. der Hefe, %	Trocknungsdauer Stunden	k . 10^4 ber. für 0,06 g	Verhältnis der Reaktions-Konst.
36,5	—	38,6	1,0
78,6	3	131	3,4
87,4	20	165	4,3

Versuch 7.

Eine wie bei Versuch 6 b hergestellte Emulsion wurde zweimal durch Filtrierpapier filtriert und hierauf mit H_2O_2-Lösung wie im Versuch 6 vermischt.

Minuten	ccm	k . 10^4
0	5,2	—
20	5,0	8
30	4,9	9
40	4,7	10
60	4,5	10
		9

Die Katalasewirkung der Lösung ist also nur gering, d. h. aus der getrockneten Hefe ist nur wenig lösliche Katalase in die umgebende Flüssigkeit übergegangen. Wenn also die Trocknung eine Veränderung der Zellmembran hervorgerufen hat, so muss dieselbe sich hauptsächlich dadurch geltend machen, dass das Wasserstoffsuperoxyd nach der Trocknung leichter in die Zellen eindringt.

Versuch 8.

Sowohl Entwässerung als Gegenwart von Protoplasmagiften ruft bei frischer Hefe eine Erhöhung der Katalasewirkung hervor. Es wurde nun durch die folgenden Versuche geprüft, ob die Aktivierung, welche Toluol und Chloroform bei der *frischen* Hefe hervorriefen, auch bei den *entwässerten* Zellen eintritt.

A. Von der Hefe, welche während 24 Stunden bis zum Trockengehalt 91,9 % bei Zimmertemperatur getrocknet worden war, wurde 0,02 g in 100 ccm Wasser aufgeschlemmt, die Emulsion mit 0,5 ccm Toluol versetzt und geschüttelt. Davon 50 ccm gemischt mit 50 ccm Peroxydlösung.

B. Die gleiche Menge der getrockneten Hefe ohne Toluolzusatz in gleicher Weise behandelt.

Wir geben der Kürze halber nur die Mittelwerte der Konstanten an:

	A	B
k . 10^4	26	22

Der Grad der Aktivierung durch Toluol ist also bei der getrockneten Hefe äusserst gering und fällt kaum ausserhalb der Versuchsfehlergrenzen.

Ein analoger Versuch, bei welchem Chloroform anstelle von Toluol zugesetzt wurde, hat sogar eine Erniedrigung der Katalasewirkung ergeben:

	Mit Chloroform	Ohne Chloroform
$k \cdot 10^4$	15	17

Möglicherweise handelt es sich hier um eine einfache Giftwirkung auf das freie Enzym. Ist dies der Fall, so muss man annehmen, dass die Aktivierungen der frischen Hefe noch grösser sind, als die erhaltenen Konstanten angeben, da sich über die Aktivierung noch eine Hemmung superponiert.

Versuch 9.

Wie die Versuche 5 a und b zeigen, ruft eine Entwässerung der Hefe durch Trocknung bei Zimmertemperatur eine Steigerung der Katalasewirkung auf das 10—15-fache des ursprünglichen Wertes hervor. Auch die bekannte Methode, Hefe durch Behandlung mit Alkohol oder Aceton zu entwässern, liefert ein Präparat, welches gegenüber der frischen Hefe eine erheblich vergrösserte Katalasewirkung zeigt.

A. 0,2 g frische Hefe in 100 ccm einer 0,4-proz. Natriumphosphatlösung aufgeschlemmt; davon 50 ccm zu 50 ccm der Peroxydlösung.

B. Frische Hefe vom Trockensubstanzgehalt 31,2 % mit der 6-fachen Menge 91-proz. Alkohols 10 Minuten verrührt; um den schädlichen Einfluss des Alkohols herabzusetzen, war dieser vorher auf 5—10° abgekühlt worden. Nach 10 Minuten wurde dekantiert, und der abgegossene Alkohol durch absoluten ersetzt, welcher weitere 10 Minuten mit der Hefe in Berührung blieb. Hierauf wurde nochmals dekantiert, der Rest abgesaugt und abgepresst und schliesslich im Vakuum verdunstet.

Von dieser Hefe (Trockengehalt 92,2 %) wurden 0,02 g wie bei A behandelt.

Ein vollkommen analoger Versuch wurde mit Aceton ausgeführt.

Wir geben der Kürze halber die auf die Hefemenge 0,05 (berechnet als Trockensubstanz) reduzierten Mittelwerte der Reaktionskonstanten:

	Frische Hefe	Alkohol-Trockenhefe	Aceton-Trockenhefe
$k \cdot 10^4$	22	106	102

Die Aktivierung war hier nur etwa halb so gross wie diejenige, welche durch einfache Trocknung an der Luft erzielt worden war. Das konnte dadurch bedingt sein, dass der Alkohol bezw. das Aceton einen Aktivator aus der Hefe durch Lösung entfernt, so dass eine primär eintretende starke Aktivierung durch diesen sekundären Effekt zum Teil aufgehoben wird.

Wie der folgende Versuch zeigt, ist dies aber *nicht* der Fall.

Versuch 10.

A. 0,2 g an der Luft auf 89,8 % Trockensubstanz getrocknete Hefe wurde in 1000 ccm 0,4 n. Natriumphosphatlösung aufgeschlemmt; $p_H = 6{,}8$. Davon 50 ccm mit 50 ccm Peroxydlösung gemischt.

B. Die zu A verwendete, luftgetrocknete Hefe mit der 10-fachen Menge absoluten Alkohols im Mörser 1 Stunde verrieben. Hierauf abgesogen, abgepresst, getrocknet (Trockensubstanz 90,3 %). Von der so behandelten Hefe 0,2 g wie bei A verwendet.

Wir geben die Reaktionskonstanten (unreduziert) an.

Minuten	A. Nicht extrahiert		B. Extrahiert mit Alkohol	
	ccm	$k \cdot 10^4$	ccm	$k \cdot 10^4$
0	4,7	—	5,1	—
10	2,4	292	2,8	260
20	1,3	279	1,5	265
		285		262

Eine wesentliche Beeinflussung der getrockneten Hefe durch den Alkohol findet also nicht statt.

3. *Einfluss der Temperaturerhöhungen der wässrigen Hefenemulsionen.*

Versuch 11.

0,2 g Hefe in 100 ccm 0,4-prozentige Natriumphosphatlösung aufgeschlemmt.

In Versuch A bleibt die Hefe bei Zimmertemperatur. Die entsprechenden Versuchslösungen B bis E werden eine Stunde auf höherer Temperatur gehalten, und zwar:

	A	B	C	D	E
bei	17°	53°	60°	65°	70°
p_H =	6,7—6,9	6,8—6,9	6,7—6,9	6,7—6,9	6,7—6,9

Die angegebenen p_H-Werte sind vor und nach der Erhitzung gemessen.

60 ccm der Emulsionen werden mit je 50 ccm H_2O_2-Lösung versetzt; die Spaltungsgeschwindigkeiten werden durch Titration gemessen.

Minuten	A		B		C		D		E	
	ccm	k . 10^4	ccm	k . 10^4	ccm	k . 10^4	ccm	k . 10^4	ccm	k . 10^4
0	4,7	—	4,5	—	4,7	—	4,9	—	4,9	—
20	3,6	57	3,5	55	1,2	297	3,6	67	4,9	—
40	2,7	60	2,8	52	0,4	268	2,8	61	4,9	—
60	2,25	54	2,2	52			2,3	55	4,9	—
80			1,8	50			2,0	50	4,9	—
		57		52		282		58	4,9	—

Die ausserordentlich auffallende Wirkung der Temperatur konnte darauf beruhen, dass ein wesentlicher Teil der Katalase aus den Zellen austritt und im Medium gelöst die erheblich grössere Spaltungsgeschwindigkeit der auf 60° erwärmten Lösung hervorruft. Um zu prüfen, ob mit einer solchen Annahme gerechnet werden kann, wurde der folgende Versuch angestellt.

Versuch 12.

Vier Parallelversuche.

0,2 g frische Hefe (Trockensubstanz 27,3 %) wurden in 100 ccm 0,4 % Natriumphosphatlösung aufgeschlemmt. In den Versuchen A 1 und A 2 wurden die Emulsionen 1 Stunde auf 60° gehalten, die Emulsionen B 1 und B 2 wurden nicht erwärmt.

Die Emulsion A 1 wurde nach dem Erwärmen und Wiederabkühlen filtriert, die Emulsion A 2 wurde in der gewöhnlichen Weise unfiltriert untersucht. Es ergab sich folgendes:

A 1. Filtriert.
Vor Erwärmung: $p_H = 6{,}3$
Nach » $p_H = 6{,}4$

Minuten	ccm
0	5,0
20	5,0
40	4,8
60	4,7

A 2. Nicht filtriert.
Vor Erwärmung: $p_H = 6{,}3$
Nach » $p_H = 6{,}4$

Minuten	ccm	k . 10^4
0	5,0	—
20	1,4	277
40	0,4	274

Die Parallelversuche B wurden in gleicher Weise ausgeführt:

B 1. Filtriert.
Vor Erwärmung: $p_H = 6{,}3$
Nach » $p_H = 6{,}4$

Minuten	ccm
0	5,2
20	5,1
40	5,0
60	4,9

B 2. Nicht filtriert.
Vor Erwärmung: $p_H = 6{,}3$
Nach » $p_H = 6{,}4$

Minuten	ccm	k . 10^4
0	5,3	—
20	4,1	56
40	3,2	55
60	2,5	54
		55

Ob die in den Versuchen A 1 und B 1 beobachtete geringfügige Spaltung von gelöster Katalase herrührt oder von einigen in das Filtrat übergegangenen Hefezellen, können wir nicht mit Sicherheit sagen.

Dass die Konstante des Versuches A 2 etwas kleiner ausgefallen ist als im vorhergehenden Versuch (275 gegen 282),

beruht auf kleinen Unterschieden der Hefepräparate, der Acidität und der Dauer des Erwärmens. Dieser Unterschied beträgt kaum 3 % des Wertes der Konstanten und liegt innerhalb der Versuchsfehler. Die Übereinstimmung muss also als gut bezeichnet werden.

Versuch 13.

Ein in ganz ähnlicher Weise ausgeführter Versuch lieferte folgende Ergebnisse (Erwärmungsdauer 1 Stunde, $p_H = 6{,}7-6{,}9$ nach der Erhitzung).

	A	B	C	D	E
Temp.	17°	52,5°	56°	59°	64°
$k \cdot 10^4$	39	30	54	161	80

Versuch 14.

Bei diesem Versuch wurde die Erhitzung 80 Minuten lang vorgenommen. Die Acidität betrug 6,6—6,8, eingestellt nach der Erhitzung.

	A	B	C	D
Temp.	17°	50°	55°	62°
$k \cdot 10^4$	32	29	104	119

Versuch 15 a.

Die Lage des Temperatur-Maximums der Katalasewirkung muss auch von der Dauer der Erhitzungszeit abhängig sein. Bei einem Versuch mit 2-stündiger Erhitzung missglückte leider die Messung bei der höchsten Temperatur, so dass nur der erste Teil der Kurve festgelegt werden konnte.

Nach dem Erhitzen der Lösungen wurde p_H auf 6,7—7,0 eingestellt.

	A	B	C	D
Temp.	17°	45°	50°	55°
$k \cdot 10^4$	34	32	42	105

In der Figur 1 haben wir die Ergebnisse der Versuche 11, 13, 14 und 15 zusammengestellt, Figur 2 gibt direkt die Konstanten von 4 weiteren Versuchen an.

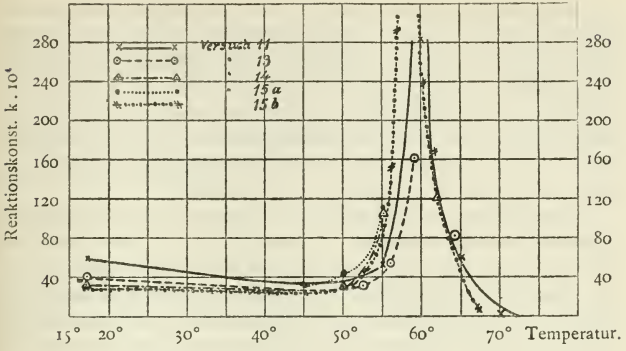


Fig. 1.

Es liegt nahe, für den zuletzt beschriebenen Effekt und die Wirkungen der Entwässerung und der Protoplasmagifte eine gemeinsame Deutung zu suchen.

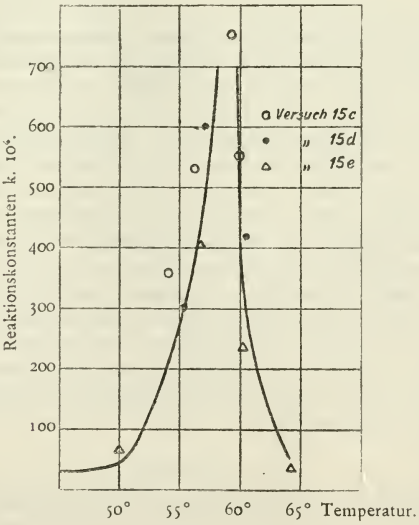


Fig. 2.

Da aus der enzymologischen Praxis bekannt ist, dass gewisse Enzyme, welche aus den frischen Hefezellen durch Wasser nicht ohne weiteres extrahiert werden, nach Trocknen der Hefe in die wässrige Lösung gebracht werden können, so wird man zunächst an die Möglichkeit denken, dass die Permeabilität der Zellen durch die drei Behandlungsweisen derart vergrössert wird, dass die Scheidewand zwischen Katalysator und Substrat mehr oder weniger vollständig verschwindet.

Gegen diese Annahme lässt sich indessen der wesentliche Einwand machen, dass der gleiche Effekt sich dann auch bei allen anderen Enzymwirkungen der frischen Zellen zeigen müsste, wo ebenfalls das Substrat zum Enzym der Zelle diffundieren muss, z. B. bei der Inversion des Rohrzuckers. Die invertierende Wirkung frischer Hefezellen auf Rohrzucker rührt, wie EULER und KULLBERG nachgewiesen haben, ausschliesslich von dem in den Zellen enthaltenen Enzym her, nicht etwa von in Lösung gegangener Invertase; in dieser Hinsicht entsprechen sich Invertase und Katalase vollständig. Es wäre also, wenn man sich eine Veränderung der Permeabilität der Zellmembran als Ursache der Beschleunigung der Katalasewirkung denkt, zu erwarten, dass ähnliche Effekte auch bei der Inversion des Rohrzuckers durch frische Zellen eintreten. Dies ist aber nicht der Fall.

Dass Protoplasmagifte die Inversion durch frische Hefe nicht beschleunigen, ist bereits durch EULER und KULLBERG gezeigt worden; Toluol und Chloroform üben auf die Inversion durch Hefezellen gar keinen Einfluss aus. Auch durch die Trocknung tritt bei der Inversion keinerlei Erhöhung der Enzymwirkung ein, es wird vielmehr, wie im hiesigen Laboratorium mehrfach nachgewiesen wurde, der gleiche Enzymgehalt der Zellen gefunden, sei es dass sie frisch oder getrocknet untersucht werden.

Hinsichtlich des Einflusses der Erhitzung in wässriger Lösung lagen bisher bezüglich der Inversion noch keine Erfahrungen vor. Obwohl bei früheren Arbeiten über die Invertasewirkung der frischen Hefe nie Anzeichen eines solchen Effektes beobachtet worden waren, wurde eine mit den Versuchen 11—15 analoge Inversionsserie von Frl. S. HEINTZE ausgeführt und uns zur Verfügung gestellt.

Versuch 16.

Es wurden je 0,4 g der zu den Katalaseversuchen verwendeten Oberhefe S B II in 50 ccm Wasser aufgeschlemmt. Die Aufschlemmungen wurden 60

Minuten auf 55° bezw. 60° und 65° gehalten und dann schnell auf Zimmer temperatur abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurden alle Emulsionen auf $p_H = 4{,}5$ eingestellt. Die Emulsionen wurden mit 50 ccm einer 8-prozentigen Rohrzuckerlösung versetzt, welche 2-prozentig in bezug auf Natriumphosphat war ($p_H = 4{,}5$); damit wurden die Inversionsversuche in der üblichen Weise begonnen. Die Versuchsmethodik war die gleiche wie die im hiesigen Laboratorium bei früheren Inversionsversuchen mit frischer Hefe stets angewandte.

Die erhaltenen Inversionskonstanten sind in der zweiten Spalte der folgenden Tabelle angegeben:

Frische Hefe (S. HEINTZE)		Invertase-Lösung (EULER u. AF UGGLAS)	
Erwärmung	$k \cdot 10^5$	Erwärmung	$k \cdot 10^5$
Nicht erwärmte Emulsion	76	Nicht erwärmter Saft	270
60 Minuten auf 55	74	60 Minuten auf 55°	225
60 Minuten auf 60	28	60 Minuten auf 60°	155
60 Minuten auf 65	7	60 Minuten auf 65°	17,6

Es wurde bisher nur eine Versuchsreihe angestellt; die Zahlen können daher nur als orientierende Werte angesehen werden. Jedenfalls zeigen die Ergebnisse von S. HEINTZE aber, dass ein Maximum der Enzymwirkung, wie es sich bei der Katalase geltend macht, hier nicht auftritt.

Wir geben daneben die von EULER und AF UGGLAS an Invertaselösungen früher erhaltenen Ergebnisse[1] an.

Auch hinsichtlich der Erhitzung weist also die Invertasewirkung der Hefe keinerlei Analogie mit der Katalasewirkung auf.

Was die Erhöhung der Enzymwirkung durch Protoplasmagifte und durch Entwässerung betrifft, so lassen sich, wie bereits auf Seite 00 angegeben, aus den Arbeiten des hiesigen Laboratoriums einige analoge Fälle finden; durch beide Einwirkungen kommt nämlich die Wirkung der Hefen-Phosphatese erst zum Vorschein, bei diesem Enzym liegt also eine noch stärkere Erhöhung der Enzymwirkung durch beide Einflüsse vor.

Die Wirkung der frischen Hefezellen auf Brenztraubensäure weist nach EULER u. LÖWENHAMN und HANS u. BETH EULER hinsichtlich der Wirkung von Protoplasmagiften ebenfalls eine Analogie auf; entsprechende Versuche über den Effekt der Entwässerung und der Erhitzung in wässriger Lösung liegen unseres Wissens nicht vor.

Was speziell die Phosphatese betrifft, so wurde besonders festgestellt, dass unter dem Einfluss von Toluol nicht etwa En-

[1] EULER und AF UGGLAS, Zeitschr. f. physiol. Chem. 65, 124; 1910. Bei dieser Gelegenheit sei ein Druckfehler, der sich in diese Arbeit eingeschlichen hat, verbessert. Auf Seite 129, 3. Versuchsreihe muss in der Tabelle die H-Ionenkonzentration $7 \cdot 10^{-6}$ stehen statt $7 \cdot 10^{-7}$.

zym aus den Zellen austritt und in der umgebenden Lösung weiter wirkt, wodurch eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bezw. eine Ermöglichung der Reaktion überhaupt verständlich wäre.

Kehren wir zur Katalase zurück und sehen von der Änderung der Permeabilität der Zellmembran ab, so kann der beobachtete Effekt darauf beruhen, dass die Katalase der lebenden Zelle in einen reaktionsfähigeren Zustand versetzt wird, sei es dadurch, dass das Enzym in Freiheit gesetzt wird[1] oder aus einem Proenzymzustand entsteht, sei es dass Aktivatoren gebildet oder Hemmungskörper vernichtet werden.

Betrachtet man den hier gefundenen Erscheinungskomplex für sich, so erscheint die Annahme, dass ein Aktivator der katalytischen Wirkung gebildet wird oder noch eher, dass durch Entwässerung, Erhitzung oder Einwirkung von Protoplasmagift ein Hemmungskörper verschwindet, nicht unwahrscheinlich, umso mehr, als die katalytische Spaltung des Wasserstoffsuperoxyds in der Zelle mit anderen Lebenserscheinungen in derselben, wie Gärung und Atmung, eng verknüpft zu sein scheint. Nach den bisher bekannt gewordenen Tatsachen — wir verweisen auf die interessanten Versuche von BACH[2] sowie von BATELLI[3] und STERN — würde man annehmen, dass ein am Oxydationssystem der Zelle beteiligter Stoff bei den von uns gefundenen Erscheinungen wesentlich verändert wird.

Die Oxydationsvorgänge in pflanzlichen und tierischen Zellen werden bekanntlich nach der jetzt ziemlich allgemein angenommenen Hypothese durch drei Enzyme zusammenwirkend vermittelt: Oxydasen veranlassen die Bildung von Peroxyden; diese Peroxyde werden durch Peroxydasen gespalten und werden

---

[1] Der Einfluss der Erwärmung liesse sich vielleicht darauf zurückführen, dass das kolloidale Enzym einen höherer Dispersitätsgrad erreicht; durch Narkotika und durch Entwässerung wird aber ein solcher Effekt kaum hervorgerufen.

[2] A. BACH, Chem. Ber. 39, 1669; 1906.

A. BACH's Versuche über den Einfluss der Peroxydase auf die Tätigkeit der Katalase hat zu dem bemerkenswerten Ergebnis geführt, dass aktive Peroxydase (pflanzlichen Ursprungs) eine starke Vergrösserung der Wirkung einer tierischen Katalase hervorruft.

[3] BATELLI und STERN, Journ. de Physiol. Pathol. 7, 919; 1905. Soc. Biol. 68, 811; 1910.

Inwieweit die Ergebnisse von BACH und BATELLI durch Verschiedenheiten in der Acidität beeinflusst sind, müssen erst weitere Versuche zeigen.

ferner durch die Katalase in einen Rest und molekularen Sauerstoff aufgeteilt.

Das enzymatische Oxydationssystem ist stark abhängig von der Mitwirkung von Aktivatoren und Hemmungskörpern. Bereits BACH hatte gefunden, dass aktive Peroxydase auf die zellfreie alkoholische Gärung einen hemmenden Einfluss ausübt. Neuere Untersuchungen von BATELLI und STERN haben zu weiteren Befunden über die gegenseitige Beziehung von Peroxydase und Katalase geführt. Nach Angabe dieser Forscher findet sich im tierischen Organismus eine Verbindung, welche die Tätigkeit der Katalase nach 15 Minuten langer Berührung bei 37° um etwa $^2/_3$ verringert; sie belegten diese Verbindung mit dem Namen Antikatalase oder, in Rücksicht auf deren Eisengehalt, Ferrosin.

Der ausserordentlich hohe Temperaturkoeffizient der Aktivierung der Katalasewirkung durch Erwärmung deutet jedenfalls darauf hin, dass wir es mit Veränderungen eines Enzymsystems oder eines Eiweisskörpers zu tun haben; es sind wenig Vorgänge an anderen Stoffen mit derartig hohen Temperaturkoeffizienten bekannt, und da die *Gärungs*vorgänge, wie Untersuchungen der letzten Zeit ergeben haben, mit den Wirkungen der Katalase eng verknüpft sind, so liegt es nahe, die hier mitgeteilten Erscheinungen auf Veränderungen ev. Denaturation des Gärungskomplexes im Protoplasma zurückzuführen.

Zusammenfassung.

Durch Versuche von G. PHRAGMÉN ist gezeigt worden, dass frische Hefe eine Spaltung von verdünntem Wasserstoffsuperoxyd hervorruft, ohne dass ein lösliches Enzym an die umgebende Flüssigkeit abgegeben wird. Die somit von den Zellen selbst bezw. von der darin enthaltenen Katalase bewirkte Spaltung verläuft innerhalb gewisser Grenzen als Reaktion erster Ordnung und die Reaktionskonstanten wachsen proportional der Hefemenge.

Die Katalasewirkung per Zelle oder per Gewichtseinheit Hefengewicht kann durch Vorbehandlung der Hefe mit Zuckerlösungen erhöht werden. Die erhaltenen Reaktionskonstanten sind aber kein Maass für den Katalase-Gehalt der Zellen.

Die vorstehende Untersuchung hat drei Wege ergeben, auf

welchen die katalytische Wirkung der Hefezellen stark erhöht werden kann, ohne dass eine Neubildung von Enzym eintritt. Schon geringe Mengen eines Protoplasmagiftes wie Toluol oder Chloroform steigern die katalytische Wirkung der Zellen auf das 6-fache des ursprünglichen Wertes. Eine noch stärkere Wirkung tritt ein, wenn die Zellen durch einfache Trocknung an der Luft oder in anderer Art, welche das Enzym nicht schädigt, entwässert wird; das getrocknete Präparat wird dadurch leicht auf die 10—15-fache Wirksamkeit der ursprünglichen Hefe gebracht (berechnet auf die gleiche Substanzmenge).

Aktivierungen von der gleichen Grössenordnung, auf das 20- bis 25 fache des Ausgangswertes, werden erzielt, wenn Emulsionen frischer Hefe kürzere Zeit, etwa 1—2 Stunden, auf höhere Temperaturen, etwa 55—63°, gebracht werden.

Stockholms Högskola, Chemisches Laboratorium.

Tryckt den 14 februari 1919.

Uppsala 1919. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 5. N:o 24.

Om bearbetning av vindobservationer enligt Lamberts formel.

Av

J. W. SANDSTRÖM.

Med 6 textfigurer.

Vid de meteorologiska centralinstituten sker bearbetningen av de olika meteorologiska elementen i regel efter de riktlinjer, som finnas angivna i Internationaler meteorologischer Kodex och som i huvudsak gå ut på bildandet av månads- och årsmedia av lufttryck, temperatur, fuktighet och molnighet, samt månads- och årssummor av nederbörden. Motsvarande bearbetning av vinden är den, som äger rum medelst LAMBERT's formel,[1] vilken för 16 vindriktningar har följande utseende:

$$I = \sqrt{A^2 + B^2},$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{A}{B},$$

där I = vindresultanten, α = resultantriktningen och

A = E—W + (NE + SE—NW—SW) cos 45° + (ENE + ESE —WNW—WSW) cos 22° 30′ + (NNE + SSE—NNW—SSW) cos 67° 30′,

[1] Nouveaux Mémoires de l'Académie royale des Sciences et Belles-Lettres, Berlin 1777.

$B = N - S + (NE + NW - SE - SW) \cos 45° + (NNE + NNW - SSE - SSW) \cos 22° 30' + (ENE + WNW - ESE - WSW) \cos 67° 30'$,

varest E, NE, ENE o. s. v. betyda hastighetssummorna för ifrågavarande vindriktningar. Det tidsödande och omständliga arbete, som är förknippat med användningen av denna formel, har föranledt meteorologerna att för bearbetning av vindobservationerna tillämpa ett enklare förfaringssätt, varom ovannämnda Kodex ger följande föreskrift: »Die Anwendung der LAMBERT'schen Formel ist nicht zu empfehlen, dagegen die Häufigkeit und die mittlere Stärke der den verschiedenen Richtungen entsprechenden Winde mit Zahlen anzugeben». Med 16 vindriktningar kommer enligt denna regel slutresultatet av varje bearbetning att bestå av 32 tal, och om vindriktningarna reduceras till 8, av 16 tal. Emellertid följa de meteorologiska instituten i praktiken denna föreskrift endast beträffande frekvensen av de olika vindriktningarna, varemot vindstyrkan oftast icke alls bearbetas och, när detta någon gång sker, oberoende av vindriktningen. Varje bearbetning ger alltså 9 eller undantagsvis 10 tal, nämligen frekvensen av de 8 huvudvindriktningarna, frekvensen av lugnväder och i undantagsfall medelvindstyrkan. Då denna bearbetning göres för varje månad och för hela året, består alltså månads- och årssammanfattningen av vindarna å en andra klass station för ett år i regel av 117 tal eller undantagsvis 130.

Hur nyttiga dessa vindfrekvenser äro för många ändamål, finnes det dock fall, där de kunna ge helt och hållet missvisande och felaktiga resultat. Jag har haft tillfälle att syssla med ett par av dessa och därigenom fått tillfälle att undersöka, inom vilka områden vindfrekvenserna äro användbara och inom vilka de icke kunna användas. Huvudfelet med vindfrekvenserna är, att de talrika svaga vindarna få en oproportionerligt hög vikt, under det att de sällsyntare starka vindarna allt för mycket undertryckas. I själva verket ger man vid den ovan beskrivna bearbetningen alla vindstyrkor värdet 1, vilket med nödvändighet måste leda till felaktigt resultat i alla de fall, då vindstyrkan har ett från 1 skilt värde. Vid de användningar av vindobservationer, där vindstyrkan spelar en underordnad eller ingen roll, betyder detta föga, men i de viktiga fall, då det gäller att ur vindobservationerna härleda luftens rörelse, får man ur vind-

frekvenserna luftrörelser, som ibland äro riktade motsatt och ofta bilda mer än 90° vinkel mot de verkligen förekommande. I dessa fall äro vindfrekvenserna naturligtvis alldeles oanvändbara, under det de värden, som erhållas genom LAMBERT's formel, äro tillfredsställande.

Orsaken, varför LAMBERT's formel icke anbefallts i Internationaler meteorologischer Kodex, är uppenbarligen dess ohanterlighet. Emellertid kan denna olägenhet kringgås på grafisk väg. Fig. 1 visar, hur man därvid enklast går till väga. Man sätter de vektorer, som representera de observerade vindarna *AB, BC, CD,* efter varandra och sammanbinder begynnelse- och

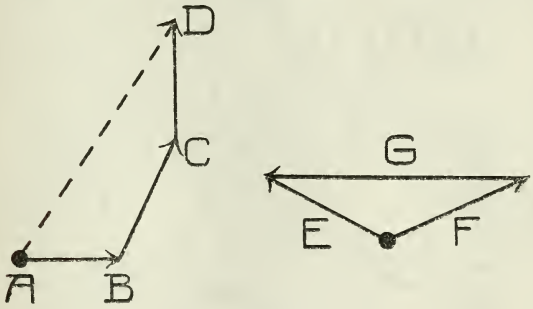


Fig. 1. Addition och subtraktion av vektorer.

slutpunkten i den så erhållna polygonen med en rät linje. Längden av denna räta linje AD är $= I$ och riktningen av den $= \alpha$ i LAMBERT's formel. Linjen AD kallas vindarnas vektorsumma eller resultant. Delas den i lika många delar, som antalet vindobservationer, så är varje sådan del, vars riktning och storlek kan uttryckas på samma sätt som en vind, vindvektorernas medeltal, och i detta hänseende fullkomligt jämnställd och analog med de övriga medeltalen av lufttryck, temperatur m. m., som förekomma i de meteorologiska månads- och årstabellerna. Detta vindmedeltal har alltså sin givna plats i medeltalsraden under vindkolumnen och jag föreslår, att den i framtiden också får sin plats där. Vindfrekvenser och vindstyrkemedia böra beräknas framdeles på samma sätt som hitintills.

Lika lätt som man på grafisk väg kan erhålla vindsummor, kan man bilda vinddifferenser. I fig. 1 är vektorn E sum-

man av vektorerna F och G, men därav följer, att om vektorn F subtraheras från vektorn E så blir differensen lika med vektorn G.

Vindvektorerna kunna avsättas efter vilken som helst skala, som gör deras längd proportionell mot vindstyrkan. Då i regel samma antal vindobservationer förekomma i ett stort antal polygoner, kunna resultanterna uppmätas så, att divisionen med

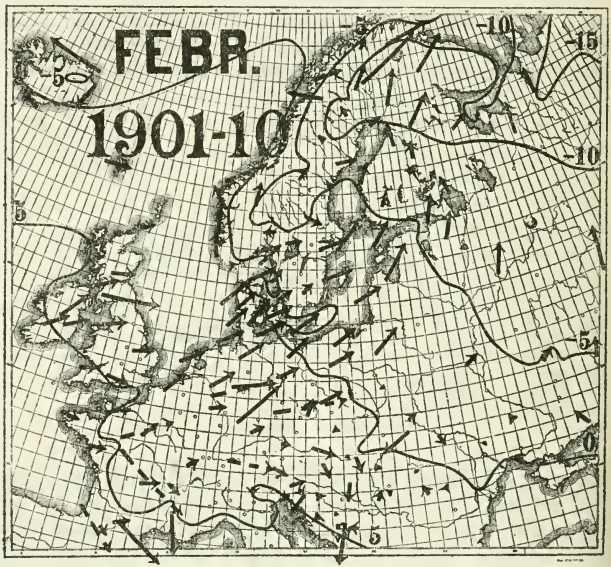


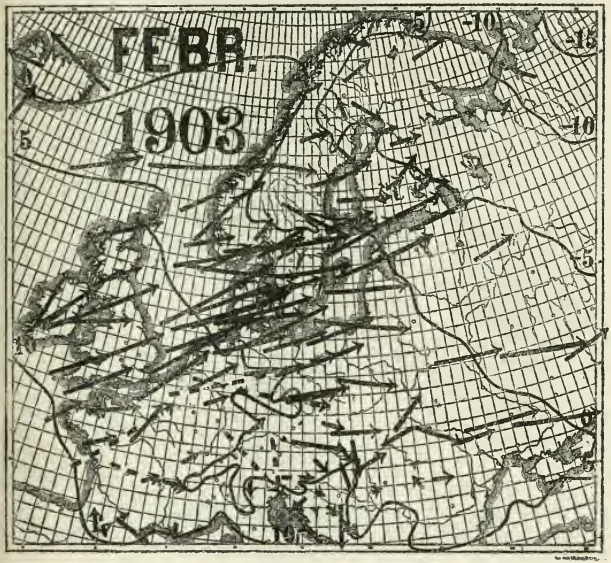
Fig. 2. Pilarna ange luftens medelförflyttning pr dygn under de 10 februarimånaderna 1901—1910. Linjerna äro isotermer.

antalet vindobservationer samtidigt utföres, och således vindmedeltalet direkt erhålles i meter pr sekund. Därigenom sparas mycket tid och arbete.

Man kan uttrycka vindmedeltalet i km pr 24 timmar och får därigenom direkt angiven den vägsträcka luften i genomsnitt tillryggalägger på ett dygn. Detta är särskilt praktiskt, då man vill insätta de erhållna värdena på kartor i form av pilar. Man gör då varje pil så många km lång i kartans skala, som den

väg, uttryckt i km, vilken luften tillryggalagt under loppet av 24 timmar, och får därigenom en mycket åskådlig bild av luftens förflyttning pr dygn.

Vindmedeltalen kunna jämföras med medeltalen av andra meteorologiska element, men då behandlingen av vektorer siffermässigt åtminstone ännu erbjuder vissa svårigheter, gör man klokt i att tillsvidare göra dessa jämförelser så mycket som



Frg. 3. Pilarna ange luftens medelförflyttning pr dygn under februari 1903. Linjerna äro isotermer.

möjligt på grafisk väg. För att visa, hur detta bör utföras, skall jag här framlägga några jämförelser mellan vindmedeltal och motsvarande temperaturmedia och mellan vinddifferenser och motsvarande temperaturdifferenser. Liknande sammanställningar kunna naturligtvis göras mellan vind och nederbörd, vind och molnighet, vind och lufttryck o. s. v.

Fig. 2 visar luftens medelförflyttning under 24 timmar under de 10 februarimånaderna 1901—1910 enligt de vindobserva-

tioner, som utförts kl. 8 f. m. varje dag. Varje pil utgör alltså medeltalet av 282 vindvektorer. Som synes, är vinden övervägande sydvästlig i Europa, i Ryssland övergår den till sydlig och på Island är den ostlig. På Norges västkust uppträda även-ledes ostliga eller sydostliga vindar och vid Medelhavet har vinden en nordlig komponent. Temperaturfördelningen har angivits genom isotermer för varje 5:e grad. Lufttemperaturen

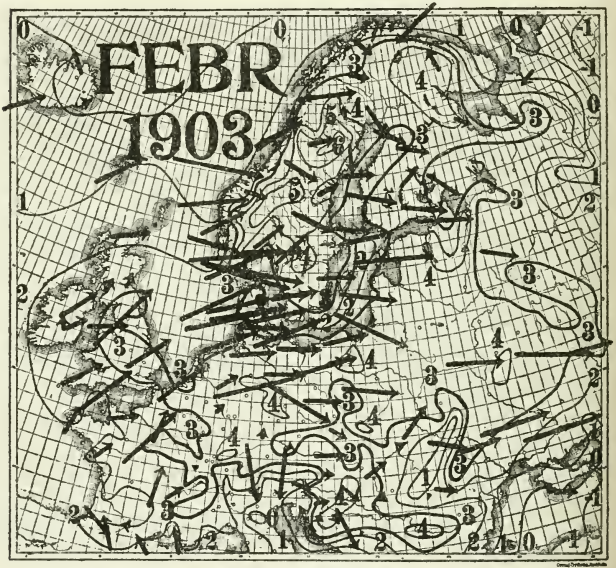


Fig. 4. Vind- och temperaturanomalier, februari 1903.

är högst i sydväst och lägst i nordost. En kil av varm luft sträcker sig långt norrut, väster om Norge.

Fig. 3 visar vind- och temperaturfördelningen under februari 1903. Här representerar alltså varje pil medeltalet av endast 28 vindobservationer. Under denna månad voro vindarna från väst- och sydväst särskilt kraftigt utpräglade. En jämförelse med kartan fig. 2 visar också, att lufttemperaturen var avsevärdt högre än medeltalet för tioårsperioden 1901–1910. Man får

det intrycket, att vinden förskjuter isotermerna i sin egen riktning, ett intryck som icke är så felaktigt.

För att ännu bättre få fram dessa avvikelser kan man bilda vind- och temperaturdifferenser på så sätt, att man subtraherar medelvindarna och medeltemperaturerna för februari 1901—1910 från motsvarande medelvindar och medeltemperaturer för februari 1903. Resultatet av denna operation synes i fig. 4.

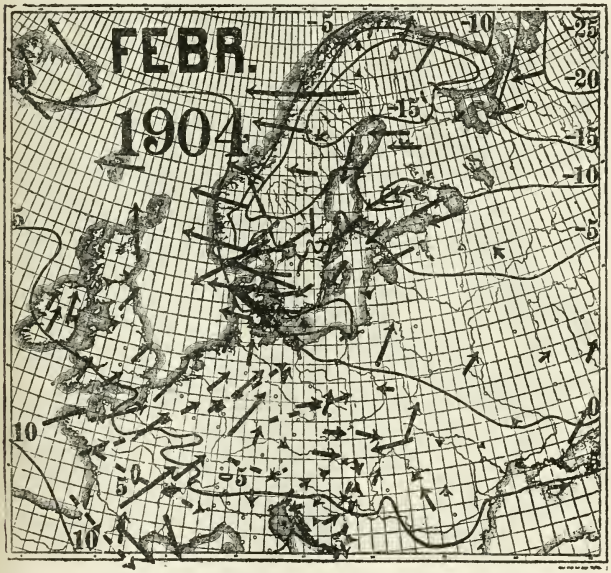


Fig. 5. Pilarna ange luftens medelförflyttning pr dygn under februari 1904. Linjerna äro isotermer.

Överskottet i västlig luftströmning framträder här mycket tydligt. Linjerna å denna karta sammanbinda orter med samma temperaturöverskott. Linjen för temperaturöverskottet 3° bildar en sluten kurva, som omsluter hela det centrala Europa samt en del av England och Skandinaviska halvön. Innanför denna kurva är temperaturöverskottet mer än 3°, utanför mindre än 3°. Över land är temperaturöverskottet större än över hav. I detta hänseende erbjuder Östersjön och Bottniska viken mycket

stort intresse, i det att temperaturöverskottet mindre än 3° noga följer dess form, men är förskjuten av vinden åt öster inåt Finland och Östersjöprovinserna. Största temperaturöverskottet 6° påträffas i norra Sverige.

Hade 1903 en varm februari, så var februari 1904 så mycket kallare. Orsaken därtill framgår utan vidare av fig. 5. I stället för den normala sydvästliga vinden rådde då en kraftig

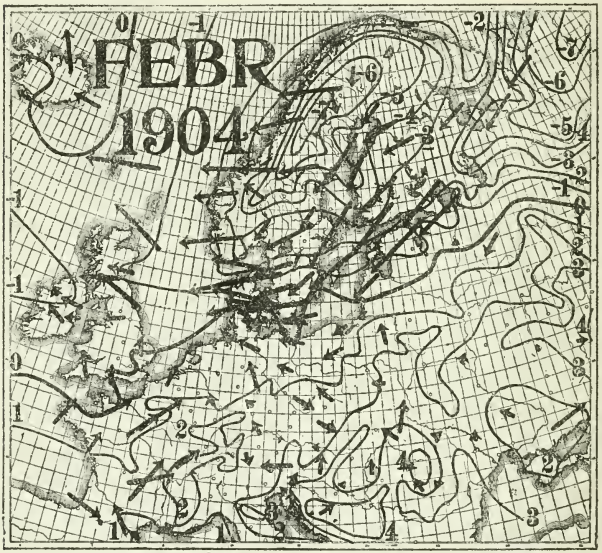


Fig. 6. Vind- och temperaturanomalier, februari 1904.

ostlig vind, som förde Sibiriens kalla luft över Skandinavien. I Sydeuropa däremot rådde kraftig sydvästlig vind och där var som följd därav lufttemperaturen högre än den normala. Detta kommer särskilt väl till synes i fig. 6, som visar vindens och temperaturens avvikelse från normalvärdet, sådan den erhållits genom subtraktion av vinden och temperaturen å kartan fig. 2 från vinden och temperaturen å kartan fig. 5. Nollinjen delar Europa från väster till öster i en nordlig kall och en sydlig varm hälft. I södra Europa uppgår temperaturöverskottet till

4°, i inre Norrland temperaturunderskottet till 7°. Även under denna månad gör sig havets inflytande märkbart. Sålunda har Vita havet en tydligt värmande verkan neråt östra Finland. Östra Island får temperaturöverskott av den östliga vinden, som för Golfströmmens värme åt detta håll o. s. v. Skandinaviska halvöns självständighet i avkylningshänseende är frapperande.

Dessa exempel visa, att de LAMBERT'ska vindresultanterna ha en enkel och lättfattlig betydelse och att de stå i intimt samband med andra meteorologiska företeelser.

Tryckt den 1 februari 1919.

Uppsala 1919. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 5. N:o 25.

On the Applicability of the Gas Laws to the Strong Electrolytes.

By

J. N. BRØNSTED.

With 1 figure in the text.

Communicated by H. G. Söderbaum and H. v. Euler.

1. Introduction.

In an earlier paper[1] I have advanced the opinion that the deviations from the gas laws characterizing solutions of strong electrolytes will disappear when instead of the pure solvent a salt solution is employed which has an ion in common with the said electrolyte, and the concentration of which is large compared with that of the electrolyte. The correctness of this view was shown to be probable in the said paper, by pointing out the fact that the ratio between the solubility of kalium hydrotartrate and kalium hydroracemate in kalium chloride solution, by increasing concentration of the latter, approached a constant value, by which means we were enabled to calculate the affinity of the racemic transformations between the two salts by applying the simple gas laws in accordance with the results found in other ways.

[1] D. Kgl. Danske Vidensk.-Selsk. Skrifter [7] XII, 241.

It is now easy to find a more general expression for the reasoning underlying the above assumption. If, namely, the gas laws hold good for the dissolved salt, they must also be valid for the ion which the salt has not in common with the employed solvent, but this ion is quite arbitrarily chosen in relation to the solvent. We then reach the quite general result *that the gas laws hold good for ions or salts when other salt solutions are employed as solvents, the concentration of the latter being large when compared with the concentration of the dissolved ion or the dissolved salt.*

In the above mentioned work the gas laws were introduced by aid of the expression:

$$\pi = RT \ln c + i \tag{1}$$

π denoting the chemical potential of the salt, c its concentration, and i an arbitrary constant. A corresponding equation must then hold good for the ions of a dissolved salt, hence:

$$\pi_1 = RT \ln c_1 + i_1 \tag{2}$$

and

$$\pi_2 = RT \ln c_2 + i_2 \tag{3}$$

for cation and anion respectively. If we assume the salt to be a binary one, we will furthermore have:

$$\pi = \pi_1 + \pi_2 = RT \ln c_1 c_2 + i, \tag{4}$$

the potential of the salt being equal to the sum of the potential of the ions. This equation is transformed into (1) when the solvent employed has an ion in common with the dissolved salt, $RT \ln c_1$ being constant and $c_2 = c$, if the common ion is f. inst. the cation.

If none of the ions of the dissolved salts are present in the solvent, the equation (4) will be reduced to $\pi = 2RT \ln c + i$ since $c_1 = c_2$.

That the validity of the equations (1)—(4) also requires the satisfaction of the expression:

$$PV_1 = RT$$

more commonly used to express the validity of the gas laws, P there indicating the osmotic pressure of the solution, measured by means of an osmotic piston, impermeable to the solute, but permeable to the salt solution serving as solvent, can easily be proved in the following way: In the well known thermodynamic equation:[1]

$$x\frac{dA_1}{dx} + (1-x)\frac{dA_2}{dx} = 0$$

introduction of $dA_1 = -d\pi = -RTd \ln x$ gives the relation:

$$xRTd \ln x = (1-x)dA_2$$

or, putting $1 - x = 1$:

$$dA_2 = RTdx.$$

If we here introduce: $A_2 = PV_2$ and $V_2 = V_1 x$ we obtain

$$P = \frac{RT}{V_1} + k$$

or, as the osmotic pressure must converge towards zero with the concentration:

$$PV_1 = RT.$$

Nothing being assumed in this derivation respecting the nature of the solvent, this general expression for the validity of the gas laws may be applied to the solutions of the strong electrolytes here considered, to the same extent as by solutions of non-electrolytes.

Owing to the general interest which the assumption here adduced possesses for the theory of strong electrolytes, further experiments are carried out in the present work for the determination of how far it may be corroborated by the evidence. These experiments which are partly of electrometric kind and partly consist in solubility measurements in connection with the determinations carried out in the previous paper, are described

[1] J. N. BRØNSTED, Zeitschrift f. physikalische Chemie 64, 641 (1908).

in two subsequent sections. It may be stated already here, that the experiments thoroughly corroborate the assumption here adduced of the validity of the gas laws, these being tested by introducing into the formulae (1)—(4) the total concentrations of the dissolved salts or the dissolved ions, regardless of the contingency of occurring dissociation equilibria. The discussion of this important result as well as of the results of the experiments on the whole will be found in the last section together with further theoretical views in connection herewith.

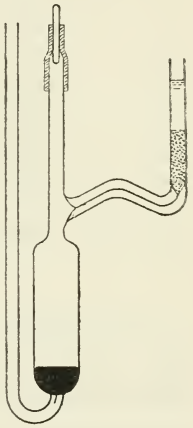
2. Electrometric Measurements.

If a metal electrode is surrounded by a solution of the ions of the same metal in varying concentration, the change in electromotive force of this electrode will, as known, be a direct measure of the corresponding changes in the chemical potential of the ions. If a galvanic cell without liquid-liquid potential is formed by means of two such electrodes, the electromotive force of this will represent the difference between the chemical potential of the ions in the two solutions.

While the method here referred to commonly meets with the considerable difficulty that a liquid-liquid potential cannot be avoided in making up the cell, which potential is only approximately computable, the character of the experimental material demanded by the present problem is specially suitable for the employment of this method, since the question we are dealing with here, is how to determine the potential of ions in solutions containing a large excess of another salt, having therefore with a high degree of approximation the same composition irrespective of the concentration of this ion. At the junction of such solutions the liquid-liquid potential will therefore be practically negligible. As the ion, the potential of which was to be determined, the cadmium ion was chosen, because of the specially well-defined potential that appears by employing an electrode of this metal in contact with solutions of its ions. The metal was employed in the form of a 3,1 per cent. amalgam. As solvent served a solution of about 2-molal magnesium sulphate.

According to the above, we are here considering the case that the solvent and the solute have an ion in common. In

order to make the equation (2) hold good, it is necessary, as mentioned above, that the concentration of the dissolved salt be negligible in comparison with that of the solvent. If this condition is not fulfilled, the errors rising from this can usually be eliminated by employing, instead of a constant solvent, such a concentration of the latter that the total concentration of the mixed salt solution is constant. If thus in the present case we chose a magnesium sulphate solution of the concentration about 2 molal and a cadmium sulphate solution of the concentration 0,1 or less, the composition of the magnesium sulphate solution must be changed from 1,9 molal to 2,0 molal, corresponding to a cadmium sulphate solution 0,1 to 0,0 respectively, the total concentration of the two salts being exactly 2,0. The more dilute the solution becomes with regard to cadmium salt, the more does the solvent approach a constant 2-molal solution of magnesium sulphate, and this solution is practically reached in the majority of the measurements stated below.



The electrode vessels which have been used are shown in the fig. Through the vertical portion of the side tube half full of sand and connected with the electrode vessel by a capillar, the single electrodes were brought into liquid contact mutually by aid of siphons. The electrodes were completely filled with liquid, and kept at constant temperature to prevent the convection of liquid from one electrode to another.

The construction of the cell according to the foregoing is represented by the following scheme:

Cd-amalgam 3,1 %	$CdSO_4$ c_1 mol. / $MgSO_4(2-c_1)$ mol.	$CdSO_4$ c_2 mol. / $MgSO_4(2-c_2)$ mol.	Cd-amalgam 3,1 %

The concentration ranged from 1/10 to 1/640 molal. The temperature of experiment was 20°,0 and 39°,4. The results are given in table 1.

Table 1.

c_1	c_2	$\pi(20°)$	$\pi(39°,4)$
$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{20}$	0,00879	0,00933
$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{40}$	881	932
$\frac{1}{40}$	$\frac{1}{80}$	867	925
$\frac{1}{80}$	$\frac{1}{160}$	848	904
$\frac{1}{160}$	$\frac{1}{320}$	847	883
$\frac{1}{320}$	$\frac{1}{640}$	760	836
$\frac{1}{10}$	0	0,07282	0,08213

In the last row measurements are given by which a solution was applied of pure magnesium sulphate at the one electrode. The electromotive force found hereby shows that a small amount of Cd-ions is given off from the electrode to the pure magnesium sulphate solution corresponding to $c = \frac{1}{3300}$ and $\frac{1}{4500}$ by 20° and 39°,4 respectively. As these amounts must also be assumed to be given off to the other solutions in contact with the cadmium electrodes, a correction in the figures found must consequently be introduced. The correction is made by adding to all of the concentrations of cadmium salt the mean value $c = 0{,}00025$ of the figures found by the two temperatures, whereby the concentration ratio of the solution will be brought to deviate slightly from the value 2. Then the small corrections are calculated by means of the gas laws from the concentrations reached in this way, and further from these corrections the accurate values ($\pi_{corr.}$) in table 2 for the concentration ratio $= 2$ exactly.

Table 2.

c_1	c_2	$\pi_{corr.}(20°)$	$\pi_{corr.}(39°,4)$
$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{20}$	0,00882	0,00936
$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{40}$	887	939
$\frac{1}{40}$	$\frac{1}{80}$	879	938
$\frac{1}{80}$	$\frac{1}{160}$	873	931
$\frac{1}{160}$	$\frac{1}{320}$	897	937
$\frac{1}{320}$	$\frac{1}{640}$	860	946

The theoretical potentials, if the solutions obey the gas laws, may be calculated from the formula:

$$\pi = RT \ln \frac{c_1}{c_2}$$

by introducing $\frac{c_1}{c_2} = 2$ and the temperatures 293,0 and 312,4 respectively. The π values calculated in this way are in table 3 grouped with the mean values from table 2.

Table 3.

t	$\pi_{(theor.)}$	$\pi_{(exper.)}$
20°,0	0,00876	0,00881
39°,4	0,00933	0,00938

The excellent agreement, partly between the single π values in table 2, and partly between the mean values of the latter and those theoretically calculated in table 3, proves that we are here actually dealing with solutions to which the laws of

the perfect gases can be applied, the total concentration of the dissolved salt being introduced by these calculations in the formulae expressing the validity of these laws.

3. Determinations of Solubility.

The material which is to be put forth in this section is selected from an extensive series of investigations on the solubility of salts in solutions of other salts, investigations which I have carried out on the foundation of the basic thought dealt with here for the general elucidation of the apparently complicated laws commanding this domain. The reason why it has come natural to select a single series from these investigations to corroborate the view here in question, is that the researches in this series deal solely with the solubility ratio by allotropic varieties and thus fully correspond to the before communicated investigations of kalium hydrotartrate and -racemate. We shall therefore be able to treat them according to the principles there stated, in the main independently of the new points of view which have been given rise to by the more extensive series of investigations.

The substances which have there especially been the subject of investigation are metal ammonia compounds. By working with one of these, dinitrotetrammin cobalt nitrate or croceo nitrate:

$$\left[\mathrm{Co}\begin{matrix}(NO_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]NO_3$$

I found that this salt appears in two allotropic varieties, a fact which has apparently escaped the attention of earlier investigators. S. M. JØRGENSEN,[1] whose thorough researches into the group of the croceo salts are well-known, describes the salt as citrine needles, often parallely accreted and sometimes very short and similar to hexahedral tables.

By the precipitation f. inst. of a solution of croceo chloride with dilute nitric acid we obtain — as described by JØRGENSEN — the salt as a voluminous precipitate of citrine needle-shaped crystals. Stored in contact with solution or more rapidly by

[1] Zeitschrift f. anorgan. Chemie 5, 159 (1893), 17, 468 (1898).

stirring herewith, the precipitate, however, is completely transformed into a light brown crystal powder, which is much less voluminous than the original precipitate. It is obviously crystals of this variety that JØRGENSEN has seen mingled with the usual needle-shaped precipitate, and preparations from JØRGENSEN's collection of cobaltammonia salts, kindly placed at my disposal by Prof. Dr. JULIUS PETERSEN, show that these did actually from the beginning consist of a commixture of both modifications of the salt. The complete identity exhibited by the solution in water of the two varieties, proves that isomery is out of the question here. That it is not either a case of two different degrees of hydration is shown by the analysis. In both modifications I have found one molecule of crystal-water per salt molecule. The water molecule escapes only very slowly in vacuo over sulphuric acid at room temperature, but is easily lost in the atmosphere by 100°.

The velocity with which the needle-shaped crystals, which I will call the α-modification, are transformed into the brown crystal powder, the β-modification, depends to a great extent upon the external conditions. The α-modification, when kept in dry condition, does not exhibit any transformation after the lapse of 1 year. The preparation produced by JØRGENSEN which may be presumed to originate from about 1893, was in the beginning of 1918 — after the lapse of about 25 years — apparently quite transformed, at any rate the needles otherwise clear and transparent showed quite black and opaque in the microscope. If the α-variety is stirred with a solvent, the precipitation of the β-variety already commences after less than 10 minutes at $t = 20°$. At $t = 0°$ the transformation under similar conditions is not traceable after the lapse of 1 hour.

The determination of the solubility at 0° of the instable α-modification does not cause any difficulty on account of the slow transformation. But a determination of the solubility can also be carried through at 20°, saturation being attained very quickly on account of the considerable velocity of solution of the α-modification. Systematical experiments proved that saturation of the solution was easily attained in the course of 5 minutes, by a suitable choice of the ratio between the quantities of salt and liquid, the concentration showing no change by rotation in a materially longer time. After saturation had occurred the concentration of the solution was determined by decompo-

sition by means of alcali and estimation of the ammonia, liberated by absorption in $^1/_{20}$ normal sulphuric acid, using methyl red as an indicator. The amount of the croceo salt expressed in moles is $^1/_4$ the amount of titrated ammonia.

The results of the determinations of solubility carried out by a series of solvents, as well homoionic as heteroionic, may now be stated, the results at 0° being first considered. The solubility is expressed as the number of moles of salt in one liter of solution.

Table 4.

The solubility of the croceo nitrate, α- and β-modification at $t = 0°$.

Solvent		c_α	c_β	$\frac{c_\alpha}{c_\beta}$
Water		0,00546	0,00494	1,106
Kalium formiate	0,02	0,00590	0,00536	1,101
» »	0,05	683	575	1,101
» »	0,1	684	621	1,102
» »	0,2	760	693	1,095
Kalium rhodanide	0,02	601	546	1,101
	0,05	657	596	1,103
	0,1	730	663	1,100
Kalium hydroxide	0,02	605	553	1,094
	0,05	445	405	1,099
	0,1	343	311	1,103
Natrium oxalate	0,02	629	572	1,100
	0,05	683	621	1,100
	0,1	745	678	1,099
Nitric acid	0,02	1610	1340	1,201
	0,05	0793	0660	1,202
	0,1	0481	0400	1,202
Kalium nitrate	0,02	1654	1376	1,202
	0,05	0851	0706	1,206
	0,1	0524	0436	1,202

It is evident from this table that the solubility ratio for the 4 solvents which have no ion in common with croceo nitrate, irrespective of the concentration of the solvent, exhibits a very constant value, the mean of which is

$$\left(\frac{c_\alpha}{c_\beta}\right)_e = 1{,}100$$

a number which is but slightly smaller than the solubility ratio in pure water $\left(\frac{c_\alpha}{c_\beta}\right)_a = 1{,}106$. That this constant value for $\frac{c_\alpha}{c_\beta}$ is already obtained with solutions which are 0,02 molal, by which the solubility of the croceo nitrate is in no wise negligible when compared with the concentration of the solvent, is due to the fact that the solubility of the two varieties differs only very slightly, the total concentration being thus practically the same, whether the solution be saturated with the α- or β-modification. From equation (4), which according to the introduction is to be used in this case, we obtain:

$$\pi_\alpha - \pi_\beta = 2RT \ln \left(\frac{c_\alpha}{c_\beta}\right)_e$$

in which π_α and π_β stand for the chemical potentials of the two solid salts. By introduction of $\left(\frac{c_\alpha}{c_\beta}\right)_e = 1{,}100$ we obtain:

$$\pi_\alpha - \pi_\beta = 103{,}5 \text{ cal.}$$

By the employment of the homoionic solvents KNO_3 and HNO_3 the solubility ratio 1,106 in the case of pure water, is increased to the value 1,202 and 1,201 respectively at 0,02 normal solvent, and this value remains constant, as shown in the table, by further increase of the concentration.

That the constant value is attained already by a solution diluted to this degree, is due to the same circumstances as in the case of the heteroionic solvents. The fact that the nitrate concentrations are not the same in the solutions saturated with the α- and β-modification on account of the comparatively slight concentration of the solvent, will, however, render equation (1)

not strictly valid so that it would here be preferable to use equation (4). The values of the ratio $\frac{c_{\alpha_1} \cdot c_{\alpha_2}}{c_{\beta_1} \cdot c_{\beta_2}}$ calculated for the employment of this formula, are given in table 5, where also $\frac{c_\alpha}{c_\beta}$ is noted for comparison.

Table 5.

Solvent	$\frac{c_{\alpha_1} c_{\alpha_2}}{c_{\beta_1} c_{\beta_2}}$	$\frac{c_\alpha}{c_\beta}$	$\left(\frac{c_\alpha}{c_\beta}\right)_o$
HNO_3 0,02	1,215	1,201	1,208
0,05	1,204	1,202	1,203
0,1	1,203	1,202	1,203
KNO_3 0,02	1,216	1,202	1,209
0,05	1,209	1,206	1,207
0,1	1,202	1,202	1,202
		Mean	1,205

As seen from this table the two ratios $\frac{c_{\alpha_1} c_{\alpha_2}}{c_{\beta_1} c_{\beta_2}}$ and $\frac{c_\alpha}{c_\beta}$ deviate only appreciably from one another by the concentration 0,02. It must, however, be noted here that the application of formula (4) is not either quite allowable since the gas laws are not applicable to the nitrate ion, as this is not present in an ample excess of another electrolyte. The ideal solubility ratio must be between the two ratios given in the table and in consideration of their small difference, we may be justified in using the mean values. These are given in the last colum of the table, under $\left(\frac{c_\alpha}{c_\beta}\right)_o$.

If the mean value of these figures is introduced in formula (1) we obtain:

$$\pi_\alpha - \pi_\beta = R\,T \ln \left(\frac{c_\alpha}{c_\beta}\right)_o$$

or

$$\pi_\alpha - \pi_\beta = 101{,}2 \text{ cal.}$$

The condition required by the formulae, namely:

$$\left(\frac{c_\alpha}{c_\beta}\right)^2_e = \left(\frac{c_\alpha}{c_\beta}\right)_o \qquad (5)$$

is evidently very accurately verified, as

$$\left(\frac{c_\alpha}{c_\beta}\right)^2_e = 1{,}210 \qquad \left(\frac{c_\alpha}{c_\beta}\right)_o = 1{,}205\,.$$

The corresponding determinations by $t = 20$ are tabulated below:

Table 6.

The solubility of croceo nitrate α- and β-modification at $t = 20°$.

Solvent	c_α	c_β	$\frac{c_\alpha}{c_\beta}$
Water	0,01483	0,01298	1,142
Kalium formiat 0,05	0,01666	0,01467	1,136
0,1	1772	1571	1,128
0,2	1926	1713	1,124
0,5	2298	2035	1,130
Trichloracetic acid . . . 0,2	1749	1545	1,132
0,387	1811	1601	1,133
Natium benzenesulphonate 0,2	1897	1672	1,135
Natrium nitrate 0,05	0497	0390	1,274
0,1	0307	0243	1,264
0,2	01935	01515	1,277
Lead nitrate 0,05	0346	0274	1,263

The ratio of solubility by the 3 heteroionic solvents is here again in accordance by all the concentrations, and the mean value

$$\left(\frac{c_a}{c_\beta}\right)_e = 1{,}131$$

is again slightly smaller than the value for pure water:

$$\left(\frac{c_a}{c_\beta}\right)_a = 1{,}142.$$

By the employment of a homoionic solvent the ratio diverges from 1 by increasing concentration of the solvent, but the constant ratio of solubility independent of the concentration is already reached by a 0,05 normal solution. If we — as by the experiments at 0° — have due regard to the unequal nitrate concentration which appears when the nitrate solution is saturated with the two modifiations, we may as above compare the two ratios $\frac{c_{a_1} \cdot c_{a_2}}{c_{\beta_1} \cdot c_{\beta_2}}$ and $\frac{c_a}{c_\beta}$. These together with the mean value $\left(\frac{c_a}{c_\beta}\right)_o$ are given in table 7.

Table 7.

Solvent		$\frac{c_{a_1} c_{\beta_2}}{c_{\beta_1} c_{\beta_2}}$	$\frac{c_a}{c_\beta}$	$\left(\frac{c_a}{c_\beta}\right)_o$
Natrium nitrate	0,05	1,299	1,274	1,287
	0,1	1,271	1,264	1,267
	0,2	1,280	1,277	1,279
Lead nitrate	0,05	1,281	1,263	1,272
			Mean	1,276

The calculation was carried out as by the experiments by 0°. From the formulae (4) and (1) we obtain by putting $\left(\frac{c_a}{c_\beta}\right)_e = 1{,}131$ and $\left(\frac{c_a}{c_\beta}\right)_o = 1{,}276$:

$$\pi_\alpha - \pi_\beta = 143{,}4 \text{ cal.}$$

and

$$\pi_\alpha - \pi_\beta = 142{,}0 \text{ cal.}$$

values that agree well. Equation (5) must consequently also be fulfilled as shown by:

$$\left(\frac{c_\alpha}{c_\beta}\right)^2_e = 1{,}279, \quad \left(\frac{c_\alpha}{c_\beta}\right)_o = 1{,}276.$$

It must here be inserted that the applicability of the gas laws being thus proved by the fulfilment of equation (1)—(5) or by the agreement between the values of $\pi_\alpha - \pi_\beta$ calculated by means of $\left(\frac{c_\alpha}{c_\beta}\right)_e$ and $\left(\frac{c_\alpha}{c_\beta}\right)_o$ this allows a thermodynamical treatment of the data found. If we introduce in the thermodynamical fundamental equation:

$$A - U = T\frac{dA}{dT}$$

$A = \pi_\alpha - \pi_\beta$ together with the value of $\frac{dA}{dT}$ computed herefrom, we obtain for molal quantities for the process $\alpha \rightarrow \beta$:

$$A_0 = 102{,}4 \text{ cal.}$$

$$A_{20} = 142{,}7 \text{ cal.}$$

$$U = -448 \text{ cal.}$$

while the transition temperature is estimated to lie about $-50°$. The transition heat U is negative corresponding to a temperature of experiment above the transition temperature.

4. Discussion.

The theory adduced of the validity of the gas laws for electrolytes when these are present in salt solutions, the con-

centration of which is large in comparison with the concentration of the dissolved electrolyte, involves the assumption that these simple relations hold good as well for the undissociated part of the electrolyte as for its ions. If the accordance proved in the 2. section between the electromotive forces found by experiment, and those computable by means of the gas laws by introducing the total concentration of the cadmium sulphate, is to be explained, the salt being assumed to dissociate partly, this assumption requires the validity of the gas laws, as well for the cadmium ion as for the undissociated compound. This again is tantamount to the constancy of the degree of dissociation throughout the whole region of concentration, or, the sulphate ion concentration being constant, to the availability of the mass action law for the electrolytic dissociation.

This will certainly be verified if for the purpose of research a substance is chosen which is actually split up, but incompletely, into its ions. With regard to the actually strong electrolytes, N. BJERRUM[1] and S. R. MILNER[2] have, however, advanced the assumption that these compounds in aqueous solution are completely dissociated, a view which would af course mean an essential simplification of our conception of the salt solutions, and which is also — as will be proved later — in the best accordance with the results which have been reached by the solubility researches.

Basing our views of the salt solutions upon the opinion of BJERRUM and MILNER, we must conceive the deviations from the gas laws, exhibited by the strong electrolytes, as being produced by the action of the electrostatic forces due to the charges of the ions. From this point of view MILNER has also been able to calculate the freezing-point lowering in pure salt solutions, in accordance with the evidence.

The action of the electrostatic forces diminishes the chemical potential. By increasing concentration, the potential of the salt must consequently increase in a less degree than required by the gas laws. In the equation:

$$\pi = RT \ln c + i$$

[1] Proc. of the 7. internat. Congress of applied Chemistry, London 1909, Sec. X. Zeitschr. f. Electrochemie 24, 321 (1918).

[2] Phil. Mag **6** *23*, 553 (1912), **6** *25*, 742 (1913).

the i for the pure salt solution is consequently a quantity which will decrease with increasing concentration.

A quite corresponding effect must, however, appear for the potential of a salt, S_1, which is present in unvarying concentration, mixed with another salt, S_2, the concentration of which is increasing. The increasing electrostatic forces produced by the increasing concentration of S_2 will produce an increasing deminution of the potential of the salt S_1 whereas — in case of the validity of the gas laws — this quantity should be constant. If therefore the solution be saturated with salt S_1, the addition of salt S_2 will produce an increase in the solubility, as is well known from investigations on the solubility of salts in solutions of other salts without a common ion.

If, on the other hand, the surrounding medium is kept constant, i. e. the concentration of salt S_1 is allowed to change in a solution of salt S_2, the concentration of which is so large that the variations of S_1 are of no consequence with regard to the composition of the medium, the ions of S_1 are continuously acted upon by the same electrostatic forces, irrespective of their concentration, and the gas laws must therefore be expected to prove valid.

By the above electrometric measurements this is proved with regard to the cadmium ion, within a considerable domain of concentration. From these measurements we should be inclined to assume the validity of the gas laws already from 0,1 molal solution to extreme dilution.

It proved furthermore by the electrometric measurements that the requirement as to the evanescence of the concentration of the dissolved salt as compared with that of the solvent, may to a certain degree be replaced by the requirement of constancy of the sum of these two concentrations. This result is easily understood if we recollect that for the gas laws to be available the electrostatic forces in the solution must be unaltered, when the concentration of S_1 changes, and this will generally be the very case when the total concentration is unaltered. This must, at any rate, hold good when the two salts are chemically related, as in the case of $MgSO_4$ and $CdSO_4$.

This circumstance is likewise of importance in the solubility measurements. By the employment of solvents which have no ion in common with S_1, the solubility ratio $\frac{c_\alpha}{c_\beta}$ has

attained a constant value already by greatly diluted solutions of S_2, the total concentration being very approximately the same by saturation with the α- and β-modification. Even when pure water is used as the solvent $\frac{c_\alpha}{c_\beta}$ is only slightly removed from the constant value which is indicated as $\left(\frac{c_\alpha}{c_\beta}\right)_e$. The positive deviations are easily explained by the fact, that the larger solubility of the α-form becomes most noticeable when no S_2 has previously been added, and it is even in quantitative accordance with what might be expected from our knowledge of the MILNER effect and its dependence on the concentration.

If the solubilities of the two allotropic varieties are farther apart as the case is here, $\left(\frac{c_\alpha}{c_\beta}\right)_a$ i. e. the ratio by pure water as solvent, will deviate substantially from $\left(\frac{c_\alpha}{c_\beta}\right)_e$. If the different solubilities of salts are to be looked upon as an actual measure for their solubility tendency, it is evident that the ratio $\left(\frac{c_\alpha}{c_\beta}\right)_e$ must be applied, that — in other words — the solubility determinations must be carried out with solvents which are concentrated as compared with the solubilities of the salts in question. The quantity $\left(\frac{c_\alpha}{c_\beta}\right)_a$ will only give true results, when the solubilities are either approximately equal, as in the case of croceo nitrate, or extremely small, in which case the gas laws hold good. What is here said of allotropic salts will also, however, hold good approximately for salts in general. If the solubility in pure water is used as a relative measure for the solution tendency, we obtain figures which lie too far from the unity. The solution tendency for easily soluble salts is found to be too large in proportion to that of the more sparingly soluble ones by applying the data usually available for this pupose.

If the solubility of the salts materially exceeds 0,1 normal, the concentration becomes too large for application of the gas laws. In this case the solution tendencies should be compared by employing homoionic solvents, the two solubility ratios as proved above being connected by the relation:

$$\left(\frac{c_1}{c_2}\right)_e^2 = \left(\frac{c_1}{c_2}\right)_o$$

in the case of binary salts, and corresponding relations in the case of salts containing polyvalent ions. The solubility ratio of heteroionic salts may also be determined in this way f. inst. of the salts NaCl and KBr by estimating:

$$\left(\frac{c_{NaCl}}{c_{KCl}}\right)_o \text{ and } \left(\frac{c_{KCl}}{c_{KBr}}\right)_o$$

by employment of strong solutions of HCl and KOH respectively. Hence we have:

$$\left(\frac{c_{NaCl}}{c_{KBr}}\right)_e = \sqrt{\left(\frac{c_{NaCl}}{c_{KCl}}\right)_o \left(\frac{c_{KCl}}{c_{KBr}}\right)_o}.$$

A further discussion of the significance of the adduced theory and its applicability to non-saturated solutions may here be avoided. It will be sufficient for the field of saturated solutions mainly dealt with in this paper, to emphasize that the theory allows us to establish values for the ideal solubility ratio, and consequently for the ideal solubility itself, in the case of dissociating salts, and that thereby we are also enabled to calculate the affinity of reactions between solid salts.

Den polytekniske Læreanstalts fysisk-kemiske Laboratorium, København December 1918.

Tryckt den 13 februari 1919.

Uppsala 1919. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 5. N:o 26.

En metod att standardisera närlösningar vid odlingen av pneumokokker.

Av

Fil. D:r **K. G. DERNBY.**

Med 2 figurer i texten.

Meddelad genom H. v. EULER.

Varje bakteriolog vet, att stora svårigheter möta, när det gäller att reproducera bakteriologiska kulturmedia. Likaledes välbekant är, att aciditeten eller alkaliniteten är en av de viktigaste faktorerna, och i de bakteriologiska handböckerna finnas noggranna föreskrifter, huru många cc natronlut eller saltsyra skola sättas till gelatinet eller buljongen i varje speciellt fall. Vid Rockefellerinstitutet i New York, där man sedan flera år tillbaka ingående studerat pneumokokkerna, hade man gjort den erfarenheten, att, trots den största likformighet vid tillverkningen av närlösningar, dessa dock visade de största olikheter och oregelbundenheter i fråga om bakteriers tillväxt, och stundom måste stora kvantiteter närlösningar kasseras. Författaren fick i uppdrag, att om möjligt söka finna ut de kemiska orsakerna härtill. Problemet angreps från två sidor. För det första gällde att utforska, vad inflytande proportionen mellan äggvite-, peptid- och aminokväve i subtratet hade på bakteriernas tillväxt, och resultatet av dessa ännu icke publicerade undersökningar var, att denna faktor icke spelade någon större roll, för så vidt proportionsändringen icke var alltför stor. I substrat, vilka som kvävekälla endast innehålla ospjälkade äggviteämnen, kunna pneumokokkerna icke leva.

För det andra gällde det att utforska vätejonkoncentrationens inflytande. Resultaten av denna del av undersökningen äro publicerade (DERNBY och AVERY (1918)) och gåvo vid handen, att den förnämsta orsaken till närlösningarnas ovan omtalade nyckfullhet var att söka i differenser i vätejonkoncentrationen. Alltsedan SÖRENSEN (1909) utarbetat enkla och noggranna metoder för vätejonkoncentrationens bestämning, har man applicerat dessa på bakteriologiska problem, så t. ex. MICHAELIS och MARCORA (1912). Den, som inlagt största förtjänsten om studiet av vätejonkoncentrationens inflytande på bakteriernas livsförhållanden, är W. M. CLARK, och de förbättrade och för bakteriologien särskilt ändamålsenliga metoder härför, han och medarbetare utarbetat, komma att ha det allra största inflytande på den bakteriologiska kemiens framtid.

MICHAELIS och MARCORA, CLARK och en hel del epigoner trodde först, att det ändvärde vätejonkoncentrationen i en viss bakteriekultur uppnådde, var ett för ifrågavarande bakterie konstant och karakteristiskt värde, men i sina nyaste arbeten har CLARK frångått denna ståndpunkt. Detsamma ha BOAS och LEBERLE (1918) visat helt nyligen. Det slutliga p_H-värdet beror på 1:o) mängden bakterier som utvecklats, 2:o) det ursprungliga p_H-värdet hos närlösningen och 3:o) de i närlösningen ingående komponenterna. De flesta bakterier äro i allmänhet syreproducerare, och därför när en viss vätejonkoncentration uppnåtts, avstannar tillväxten, och ändvärdet anger ett av gränsvärdena för ifrågavarande bakteries tillväxt, men detta gränsvärde är dock, som nämnts, icke en absolut konstant kvantitet.

Sedan länge har man vetat, att pneumokokkerna äro starka syreproducerare. Följande tabell visar, hur vätejonkoncentrationen förändras med tillväxten.

Tab. I.

Ändringen av mediets vätejonkoncentration under bakterietillväxten.

N:r	Inkubationstid i timmar	Vätejonkoncentration pH	Tillväxt
1	3	7,8	—
2	4	7,4	+
3	8	7,35	++
4	24	7,2	++
5	48	6,9	++

För att studera vätejonkoncentrationens betydelse för bakterieutvecklingen måste vi därför odla bakterierna vid olika och konstanta vätejonkoncentrationer. Medlet härför är att använda regulatorlösningar, i detta fall lämpligast blandningar av sekundärt och primärt fosfat enligt SÖRENSEN's anvisning. Men nu uppträder en annan svårighet. Pneumokokkerna äro nämligen synnerligen känsliga för salttillsatser, och försök visade, att redan en klornatrium- eller klorkaliumkoncentration av 0,2 molär styrka verkade märkbart hämmande. Fosfater vid för tillväxten optimal vätejonkoncentration verkade hämmande i ungefär 0,1 molär koncentration. Denna är i alla händelser den största koncentration, regulatorn må hava. Men ihågkommande pneumokokkernas starka syreproduktion, är det tydligt, att vi då, särskilt vid p_H större än 7,5, ej kunna hålla vätejonkoncentrationen fullständigt konstant, endast kunna dämpa den i regulatorfri närlösning våldsamma ändringen.

En annan svårighet, som yppar sig, är att få en lätt och säker metod att följa bakterietillväxten. Att direkt räkna bakterierna under mikroskopet ger alltför osäkra resultat, likaså äro försöksfelen vid plattmetoden alldeles för oproportionerligt stora i förhållande till den tid och det stora arbete metoden kräver. Den nefelometriska försöksmetodiken har ingående studeras av KOBER (1913). Vid våra refererade försök använde vi oss dock delvis av denna senare metod. Vi funno emellertid, att tillväxten kunde följas betydligt enklare genom nefelometriska bestämningar. Denna metod har först lancerats av DREVER och GARDNER (1916). Det enda instrument, som erfordras, är en RICHARD's nefelometer, och i ett utmärkt ardete av W. R. BLOOR (1915) är detta liksom försöksmetodiken beskriven. Som standards användes suspensioner av döda pneumokokker, vilka förut så noggrant som möjligt kontrollräknats enligt plattmetoden, och med dessa jämfördes de olika proven, vilkas bakteriehalt skulle bestämmas. Den anmärkningen kan riktas mot metoden, att man icke kan skilja på levande och döda bakterier, men då korta inkubationstider användts, tordedetta icke ha spelat större roll. Metoden visade sig utomordentligt användbar, och även om de absoluta värdena icke skulle vara korrekta, giva dock de relativa värdena en klar bild av tillväxtens avhängighet av vätejonkoncentrationen.

Tabell II och III visa ett par dylika försök, och i fig. 1 är grafiskt framställt ett annat, visande tillväxten vid olika vätejonkoncentrationer.

Tab. II.

Pneumokokker. Typ. I.

5 cc saltfri buljung + 0,5 cc, 0,5 M fosfater + NaOH eller HCl + 0,1 cc bakteriekultur + vatten = 6 cc.
Inkubationstid = 20 timmar. Temp. = 37°.
Tillväxten bestämd enligt plattmetoden.

N:r	pH		Tillväxt antal bakterier pr cc
	ursprunglig	efter 20 timmar	
1	6,8	6,8	2,000
2	7,0	7,0	2,000
3	7,25	7,15	900,000,000
4	7,45	7,3	400,000,000
5	7,65	7,4	1,700,000,000
6	7,9	7,65	1,400,000,000
7	8,2	7,75	550,000,000

Tab. III.

Pneumokokker. Typ I.

5 cc saltfri buljong + 0,5 cc, 0,5 M fosfater + NaOH eller HCl + 0,1 cc bakteriekultur + vatten = 6 cc.
Inkubationstid = 5 timmar. Temp. = 37°.
Tillväxten nefelometriskt bestämd.

N:r	pH		Tillväxt antal bakterier pr cc
	ursprunglig	efter 5 timmar	
1	6,9	6,9	0
2	7,15	7,15	27,000,000
3	7,13	7,3	52,000,000
4	7,5	7,5	73,000,000
5	7,7	7,6	79,000,000
6	7,9	7,8	120,000,000
7	8,3	8,2	0

Upprepade försök gåvo liknande resultat. Olika typer förhöllo sig i det hela taget lika, visserligen förekommo smärre variationer ifråga om optimalpunktens och gränsernas läge, men någon lagbundenhet härvid kunde icke iakttagas. Optimalpunkten för pneumokokkernas tillväxt ligger tydligen vid ett p_H värde, som är något mer alkaliskt än blodets. Vad som är särskilt anmärkningsvärdt är, att pneumokokkernas livsgebit med avseende på vätejonkoncentrationen är starkt begränsat, tydligen

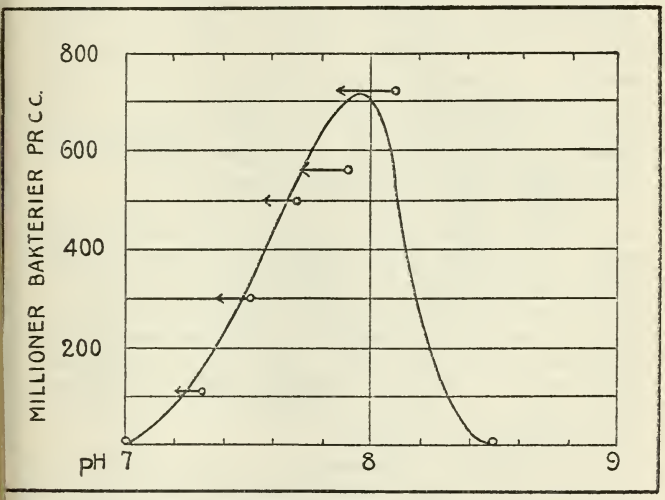


Fig. 1. Pilarna ange vätejonkoncentrationens förändring trots den tillsatta regulatorn.

endast mellan p_H 7—8, under det att för andra bakterier, som t. ex. streptokokkerna, gränserna äro betydligt vidare, som t. ex. AYERS (1917) och sedermera SVANBERG (1918) hava visat.

Dessa försök säga oss också, varför vid olika tider beredda kulturmedia visa olikheter med avseende på bakterietillväxten. Ty även om titrationsalkaliniteten (eller -aciditeten) är densamma, är det därför icke säkert, att vätejonkoncentrationen har identiskt värde. Endast om den ursprungliga vätejonkoncentrationen har ett värde, p_H mellan 7,7 och 8,2 kan någon kraftigare bakterie-tillväxt komma ifråga. För p_H-värden mellan 7,0 och 7,7

börjar visserligen en bakterieutveckling komma igång, men de mängder syra, som samtidigt alstras, äro tillräckliga att mycket snart göra vätskan så sur, att vidare tillväxt avstannar.

Härav inses, att vid framställningen av bakteriologiska närlösningar, det är absolut nödvändigt att kontrollera vätejonkoncentrationen.

Vid bakteriologiska arbeten, där det i allmänhet icke rör sig om precisionsmätningar, är den kolorimetriska vätejonbestämningsmetoden vida att föredraga framför den elektrometriska, i synnerhet därför att den går hastigt och är enkel att utföra. De ursprungliga SÖRENSEN'ska indikatorerna äro emellertid icke lämpliga härvidlag på grund av deras betydande s. k. äggvitefel, men den nämnde W. M. CLARK har experimenterat fram en fullständig serie indikatorer, hos vilka det nämnda felet är reducerat till ett minimum. Rörande enskildheter hänvisas till CLARK's originalavhandlingar.

Bakteriologiska lösningar äro ofta färgade och grumliga, vilket i högsta grad försvårar en direkt kolorimetrisk bestämning. Äro de alltför färgade eller grumliga, kunna de utspädas med kolsyrefritt destillerat vatten till tre eller fyra gånger sin volym, utan att vätejonkoncentrationen väsentligt ändras. Genom att använda en *komparator* (kompensationskolorimeter) elimineras deras fel fullständigt. Den, som först begagnat denna utväg, torde vara WALPOLE (1911). Författaren har modifierat hans apparat att användas för reflekterat ljus, och fig. 2 visar en avbildning av denna apparat.

Framställningen av närlösningar för pneumokokker bör ske på följande sätt. Först beredes ifrågavarande närlösning enligt i handböckerna angiven metod. Lämpligt, men icke alldeles nödvändigt, är att tillsätta fosfater, pr liter bör då tillsättas 8,35 gr Na_2HPO_4, $2H_2O$ och 0,47 gr KH_2PO_4 (bägge salten KAHLBAUM's preparat enligt SÖRENSEN). Lösningen blir då 0,05-molär med avseende på fosfatjoner. Sedan justeras vätejonkoncentrationen på följande sätt:

De kontrollösningar, som erfordras, ha följande sammansättning (se SÖRENSEN's »Enzymstudien II):

I	8,8 cc	M/15	Na_2HPO_4	1,2 cc	M/15	KH_2PO_4	pH =	7,6
II	9,2 »	»	»	0,8 »	»	»	pH =	7,8
III	9,5 »	»	»	9,5 »	»	»	pH =	8,0
IV	9,7 »	»	»	0,3 »	»	»	pH =	8,2

Lämpligast framställas större mängder, ex. 200 cc, av dem på en gång. Lämpliga indikatorer äro fenol rödt eller cresol rödt i 0,2 % lösning (enl. CLARK's anvisningar).

I provröret n:r 1 (se fig. 2) iföras 5 cc av den färgade (ev. grumliga) närlösningen, vars vätejonkoncentration skall bestämmas, och utspädes med 10 cc dest. vatten. Likadana lösningar

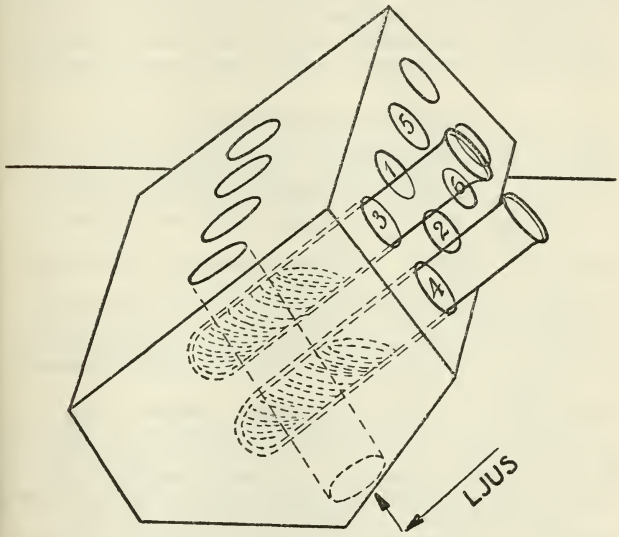


Fig. 2. Kompensationskolorimeter enligt författarens modell.[1]

iföras i rören 4 och 6. Rör 2 innehåller endast rent vatten, för att ljusbrytningen i rörparet 1—2 skall bli densamma som i 3—4 och 5—6. I rören 3 och 5 ihällas 15 cc av två av kontrollösningarna. Till vart och ett av rören 1, 3 och 5 sättas lika många droppar av indikatorn, 3—10 dr. Vätskan i rören 2 och 4 kompenserar då egenfärgen i rör n:r 1. För att närlösningen för pneumokokker skall kunna godkännas, bör den hava en vätejonkoncentration motsvarande $p_H = 7{,}9$, provet bör alltså i indikatorfärgskalan ligga mellan kontrollösning II och III. Är

[1] Apparaten kan erhållas från instrumentmakare Rudolf Grave, Stockholm.

närlösningen surare, bör så mycket natronlut tillsättas, att $p_H = 7{,}9$ uppnås; är den mera alkalisk, tillsättes en passande mängd saltsyra. Ovanstående operationer äro synnerligen lätta att utföra, och en rutinerad laborant torde kunna utföra dem synnerligen snabbt och utomordentligt noggrant.

Denna metod har nu i ett halft års tid varit i bruk vid Rockefellerinstitutet med synnerligen godt resultat. Samtliga närlösningar, kontrollerade enligt beskrivna metod, ha visat sig fullt identiska med avseende på bakterietillväxten. Givetvis kan denna metod även appliceras i fall rörande andra bakteriearter.

Litteraturförteckning.

Ayers, S. H., J. Bact. 1916. i. 84.

Bloor, W. R., A method for the determination of »lecithin» in small amounts of blood. J. Biol. Chem. 1915. xxii. 133.

——, A simple method of converting the Duboscq colorimeter into a nepheloıneter. Ibid. 145.

Boas, F., und Leberle, H., Untersuchungen über Säurebildung bei Pilzen und Hefen I. Biochem. Z. 1918. xc.

Clark, W. M., The »reaction» of bacteriologic culture media. J. Infekt. Dis. 1915. xvii. 109.

Clark, W. M., and Lubs, H. A., The colorimetric determination of hydrogen ion concentration and its applications in bacteriology. J. Bacteriol. 1917. ii. 1.

Dernby, K. G., and Avery, O. T., The Optimum hydrogen ion concentration for the growth of Pneumococcus. J. Exp. Med. 1918. xxxiii.

Dreyer, G., and Gardner, A. D., A general method of estimating the relative turbidity or opacity of fluid suspensions including bacterial emulsions. Biochem. J. 1916. x. 399.

Kober, P. A., Nephelometry in the study of proteases and nucleases. J. Biol. Chem. 1913. xiii. 485.

Michaelis, L., und Marcora, F., Die Säureproduktivität des Bacterium coli. Z. Immun. 1912. xiv. 170.

Svanberg, O., Ueber einige milchsäurebakteriologische p_H-Messungen. Dissertation. Stockholm. 1918.

Sörensen, S. P. L., Ueber die Messung und Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration bei enzymatischen Prozessen. Bioch. Z. 1909. xxi. 131.

Walpole, G. S., Chart presentation on recent work on indicators. Biochem J. 1911. v. 207.

Tryckt den 12 februari 1919.

Uppsala 1919. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 5. N:o 27.

Über die für die Quasiverkleinerung der Moleküle berichtigte VAN DER WAALS'sche Zustandsgleichung.

Von

E. A. HOLM.

Mitgeteilt am 27. November 1918 durch V. CARLHEIM-GYLLENSKÖLD und I. FREDHOLM.

Inhalt.

§ 1. Berichtigung der VAN DER WAALS'schen Zustandsgleichung für die Quasiverkleinerung der Moleküle.
§ 2. Über die Veränderlichkeit der Grössen a und b in der Zustandsgleichung.
§ 3. Über die BRINKMAN'sche und die VAN RIJ'sche Prüfung der für die Quasiverkleinerung der Moleküle berichtigten VAN DER WAALS'schen Zustandsgleichung an den AMAGAT'schen Isothermen für Luft bzw. für Sauerstoff und Wasserstoff.
§ 4. Erneute Prüfung der für die Quasiverkleinerung der Moleküle berichtigten VAN DER WAALS'schen Zustandsgleichung an den AMAGAT'schen Sauerstoffisothermen.
§ 5. Prüfung der unberichtigen VAN DER WAALS'schen Zustandsgleichung an den AMAGAT'schen Sauerstoffisothermen.
§ 6. Zusammenfassung.

Bezeichnungen.

v Volumen des Gases, in dem Normalvolumen (dem Volumen bei 0° C. und 1 Atm.) ausgedrückt.

p, t, T Druck in Atm., Temperatur in Graden an der Celsius- bzw. an der Kelvinskala.

$\delta = 100\ (p_{beob.} - p_{ber.}) : p_{beob.}$ Abweichung zwischen beobachtetem und berechnetem Druck, in Prozenten von jenem Druck angegeben.

ε mittlere prozentische Abweichung innerhalb des geschätzten Gültigkeitsbereiches der geprüften Zustandsgleichung.

R, a, b Gaskonstante, VAN DER WAALS'sche Kohäsionsgrösse bzw. vierfaches Volumen sämtlicher Moleküle im Gase.

α' Druckerhöhungskoeffizient des Gases.

n LOSCHMIDT'sche Zahl.

---

§ 1. Berichtigung der VAN DER WAALS'schen Zustandsgleichung für die Quasiverkleinerung der Moleküle.

BOLTZMANN[1] hat den für den Mittelpunkt eines neu hinzugekommenen (sphärischen und inkompressiblen) Gasmoleküls verfügbaren Raum im Gefässe, worin das Gas eingeschlossen ist, bis einschliesslich der Berichtigung der dritten Ordnung für das Molekularvolumen bestimmt[2] und mit Hilfe desselben einen Ausdruck für die Entropie des Gases erhalten. Aus der allgemeinen thermodynamischen Definitionsgleichung der Entropie leitet er sodann, unter Hinzufügung des VAN DER WAALS'schen Kohäsionsdruckes, für den Druck des Gases ab

$$p = \frac{RT}{v} : \left[1 - \frac{b}{v} + \frac{3}{8}\frac{b^2}{v^2} + \left(\frac{957}{8960} - \frac{3\beta}{2}\right)\frac{b^3}{v^3}\right] - \frac{a}{v^2}.$$

[1] L. BOLTZMANN, Proc. Amst. *1*, p. 403, 1898—99; Wiss. Abh. *3*, p. 663, Leipzig 1909. Vgl. Vorlesungen über Gastheorie *1*, p. 60, Leipzig 1896; *2*, § 59, 61, Leipzig 1898.

[2] Das Berichtigungsglied der Ordnung $b : v$ im betreffenden Ausdrucke wurde zum erstenmal von R. CLAUSIUS, Pogg. Ann. Ergzbd. 7, p. 249, 1876, angegeben; das Glied der nächst höheren Ordnung rührt von J. D. VAN DER WAALS, Versl. K. Ak. van Wet. *5*, p. 152, 1897; vgl. Proc. Amst. *1*, p. 141, 1898—99; Kontinuität, 2. Aufl. *1*, p. 64, Leipzig 1899, her.

Die hier vorkommende Zahl β war gleich vorher von VAN LAAR[1] berechnet und gleich

$$\beta = \frac{73\sqrt{2} + 81 \cdot 17\left(\operatorname{arctg}\sqrt{2} - \frac{\pi}{4}\right)}{32 \cdot 35\,\pi} = 0{,}0958383$$

gefunden. Unter Einführung dieses Wertes erhält man für den Koeffizienten des dritten Berichtigungsgliedes im kinetischen Drucke[2] (dem ersten Gliede des Druckes p)

$$\frac{957}{8960} - \frac{3\beta}{2} = -0{,}0369494 \qquad (1)$$

und also, in üblicher Annäherung,[3]

---

[1] J. J. VAN LAAR, Proc. Amst. *1*, p. 287, 1898—99; Arch. Teyler (2 *6* III, p. 283, 1899. Vgl. J. D. VAN DER WAALS, Proc. Amst. *1*, p. 141 ff. 1898—99; J. NABL, Wien. Ber. *120* II a, p. 851, 1911.

[2] Diese Benennung rührt von H. A. LORENTZ, Zeitschr. f. phys. Chem. *7*, p. 39, 1891, her. Vgl. H. KAMERLINGH ONNES u. W. H. KEESOM, Die Zustandsgl., Enz. d. math. Wiss. *5* I, p. 673, Leipzig 1912. — Nach der Meinung von J. J. VAN LAAR, Fussn. 1, stellt $-\beta$ den Wert des Koeffizienten des dritten Berichtigungsgliedes dar. Unter Anwendung des Virialsatzes von R. CLAUSIUS, Pogg. Ann. *141*, p. 124, 1870; Phil. Mag. (4) *40*, p. 122, 1870, berechnete J. D. VAN DER WAALS, p. 2, Fussn. 1, früher für den Koeffizienten des zweiten Berichtigungsgliedes, statt $3 : 8 = 0{,}375$, den Wert $17 : 32 = 0{,}531250$. Trotz der Überlegungen von BOLTZMANN und von anderen Forschern vor und nach ihm (vgl. z. B. Fussn. 3; J. D. VAN DER WAALS JR., Proc. Amst. *5* II, p. 494, 1902—03; Arch. Néerl. (2) *8*, p. 292, 1903; Physik. Zeitschr. *5*, p. 20, 1904; H. HAPPEL, Ann. d. Phys. (4) *21*, p. 347, 1906) scheint er auch fortwährend diese Ziffer für theoretisch richtig gehalten zu haben. Vgl. hierüber PH. KOHNSTAMM, Proc. Amst. *6* II, p. 795, 1903—04; Journ. de chim. phys. *3*, p. 172, 1905; J. D. VAN DER WAALS, Proc. Amst. *15* II, p. 1141, 1912—13; Weiteres zur Zustandsgl. p. 22, 38, Leipzig 1913. — C. DIETERICI, Ann. d. Phys, (4) *5*, p. 65, 66, 1901, nahm hier den Wert 0,25 an.

[3] Bis einschliesslich des Berichtigungsgliedes zweiten Grades im kinetischen Drucke ist die Zustandsgleichung auch auf andere Weise abgeleitet worden. Vgl. hierüber G. JÄGER, Wien. Ber. *105* II a, p. 20, 1896; L. BOLTZMANN, Wien. Ber. *105* II a, p. 700, 1896; Vorlesungen über Gastheorie *2*, p. 152, 165, Leipzig 1898; Wiss. Abh. *3*, p. 552, Leipzig 1909; L. ORNSTEIN, Diss., p. 70 ff., Leipzig 1908. — Eine Nachprüfung der Berichtigungsglieder des zweiten und dritten Grades ist von H. HAPPEL, Ann. d. Phys. (4) *21*, p. 347, 359, 1906, ausgeführt.

$$p = \frac{RT}{v} : \left[1 - \frac{b}{v} + 0{,}375 \frac{b^2}{v^2} - 0{,}0369 \frac{b^3}{v^3} \right] - \frac{a}{v^2}. \qquad (2)$$

Hervorzuheben ist, dass der kinetische Druck in dieser Schreibweise nur eine mathematische Annäherung bildet, indem nur die vier ersten Glieder einer darin vorkommenden, unendlichen Potenzreihe in $b : v$ angegeben sind. Infolge dieses Umstandes ist also nimmer zu erwarten, dass die Formel (2) für beliebig kleine Volumina gelten kann. Dasselbe trifft natürlich umsomehr zu für die unberichtete VAN DER WAALS'sche[1] Zustandsgleichung

$$p = \frac{RT}{v} : \left(1 - \frac{b}{v} \right) - \frac{a}{v^2}, \qquad (3)$$

in der noch zwei Glieder der betreffenden Reihe vernachlässigt sind.

Die Volumenberichtigung der Zustandsgleichung, d. h. jenes Volumen, welches der Ausdehung der Moleküle zufolge von dem Volumen des Gases abzuziehen ist, um den richtigen Druck desselben zu erhalten, vermindert sich nach (2) mit dem Volumen. Diese Verminderung ist jedoch nicht durch eine wirkliche Verkleinerung der Moleküle verursacht, sondern rührt daher, dass die Deckungssphären[2] der Moleküle gleichzeitig immer mehr in einander greifen. VAN DER WAALS, welcher schon bei der ersten Aufstellung seiner Zustandsgleichung mit ihrer Existenz einverstanden war[3] und sich nachher mehrmals in derselben Richtung ausgesprochen hat,[4] bezeichnete ihre Ursache

[1] J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität, 1. Aufl., p. 62, Leipzig 1881; 2. Aufl. *1*, p. 68, Leipzig 1899.

[2] D. h. Sphären, welche die Moleküle konzentrisch umgeben und einen Radius gleich dem Moleküldurchmesser haben. Die Benennung rührt von L. BOLTZMANN, Vorlesungen über Gastheorie *2*, p. 7, 143, 144, Leipzig 1898, her.

[3] Vgl. Beibl. zu den Ann. d. Phys. *1*, p. 13, 1877; J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität, 1. Aufl., p. 55, Leipzig 1881; 2. Aufl. *1*, p. 54, 180, Leipzig 1899; Proc. Amst. *3*, p. 577, 1900—01; Nobelvortrag, p. 3 ff., Stockholm 1910; p. 6 ff., Leipzig 1911. Vgl. auch H. KAMERLINGH ONNES u. W. H. KEESOM, Die Zustandsgl., Enz. d. math. Wiss. *5* I, p. 701, Leipzig 1912.

[4] Vgl. z. B. J. D. VAN DER WAALS, Proc. Amst. *6* I, p. 135, 1903; *15* II, p. 977, 1133 ff., 1141 ff., 1912—13; *19* I, p. 359, 1916; BOLTZMANN-Festschr. p. 305, Leipzig 1904; Lehrb. d. Thermodyn von VAN DER WAALS—KOHNSTAMM *1*, p. 80, Leipzig—Amst. 1908; Weiteres zur Zustandsgl., p. 5, 46, Leipzig 1913.

durch »Quasiverkleinerung» (quasi-decrease, quasi-diminution)[1] der Moleküle. KAMERLINGH ONNES[2] meinte, dass sie in erster Linie zu berücksichtigen ist, um die meist auffallenden Abweichungen zwischen der VAN DER WAALS'schen Zustandsgleichung (3) (mit konstanten a, b und R) und der Erfahrung zu erklären. In geradem Gegensatz zu dieser Auffassung wird von VAN LAAR[3] in letzter Zeit die Quasiverkleinerung der Moleküle ganz und gar verworfen (und nur eine reelle Verkleinerung derselben angenommen).[4]

§ 2. Über die Veränderlichkeit der Grössen a und b in der Zustandsgleichung.

Für die Gültigkeit des VAN DER WAALS'schen Kohäsionsdruckes $a:v^2$ in der Zustandsgleichung (2) oder (3) wird erfordert, dass die Wirkungssphäre der Anziehungskraft eines Moleküls noch viele andere Moleküle enthält (welche gleichförmig verteilt sind).[5] Dies wird aber nur der Fall, wenn man mit BOLTZMANN[6] eine molekulare Anziehungskraft (Zentralkraft) voraussetzt, »welche zwar auch in Entfernungen, die von der Grössenordnung der der Beobachtung zugänglichen sind, verschwindet, aber doch mit wachsender Entfernung so langsam

[1] J. D. VAN DER WAALS, Proc. Amst. *6* I, p. 135, 1903; Arch. Néerl. (2) *9*, p. 15, 1904. Vgl. H. KAMERLINGH ONNES u. W. H. KEESOM, Die Zustandsgl., Enz. d. math. Wiss. *5* I, p. 703, Leipzig 1912.

[2] H. KAMERLINGH ONNES, Verh. K. Ak. van Wet. *21*, p. 1 ff., 1881; Arch. Néerl. *30*, p. 101 ff., 1896; vgl. H. KAMERLINGH ONNES u. W. H. KEESOM, Die Zustandsgl., Enz. d. math. Wiss. *5* I, p. 701 (vgl. auch Fussn. 559), Leipzig 1912.

[3] J. J. VAN LAAR, Proc. Amst. *17* I, p. 464, 607, 608, 1914; *17* II, p. 878, 1915. — Dieselbe Ansicht hat wohl auch TH. W. RICHARDS, Journ. Amer. chem. Soc. *36* I, p. 622, 1914; Zeitschr. f. anorg. Chem. *92*, p. 8, 1915 (ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL), indem er sagt: »The quantity b is generally admitted to be a function of the bulk of the molecules themselves, therefore changes in b must be referred back to changes in this bulk.»

[4] Vgl. p. 12, Fussn. 2.

[5] Vgl. H. A. LORENTZ, Wied. Ann. *12*, p. 134, 135, 1881; G. BAKKER, Zeitschr. f. phys. Chem. *21*, p. 497, 1896; J. P. KUENEN, Die Zustandsgl., Die Wiss. *20*, p. 160, 172 ff., Braunschweig 1907.

[6] L. BOLTZMANN, Vorlesungen über Gastheorie, *2*, p. 5, 176, Leipzig 1898.

abnimmt, dass sie selbst innerhalb Distanzen, die gross gegenüber der durchschnittlichen Entfernung zweier Nachbarmoleküle der Substanz sind, noch nahezu als konstant betrachtet werden kann».[1] Wenn nun diese Bedingung nicht erfüllt ist — und das gilt wenigstens in genügend verdünntem Zustande des Gases[2] — so ist den Anziehungen zufolge »die Dichtigkeit der Moleküle in der unmittelbaren Nähe eines Moleküls grösser als in einiger Entfernung; nach einem sehr allgemeinen von BOLTZMANN[3] entdeckten Prinzip hat man die normale Dichtigkeit in jedem Punkte mit dem Faktor $e^{\frac{n\chi(r)}{RT}}$ zu multiplizieren, wo $\chi(r)$ die Arbeit darstellt, welche gewonnen wird, wenn man ein Molekül aus einer mittleren Lage, wo die Attraktionen sich kompensieren, bis auf die Entfernung r einem bestimmten Molekül nähert».[4] Diese Schwarmbildung der Moleküle ist von REINGANUM[5] berücksichtigt für den Fall eines schwach komprimierten Gases und in der Annahme, dass die Anziehungskräfte »sehr rasch, jedoch kontinuierlich mit wachsender Entfernung unmerklich werden und keine in Betracht kommende Funktion der molekularen Geschwindigkeit sind». Der Autor konnte so zur Berechnung von $\chi(r)$ die mittlere Entfernung der Moleküle (praktisch) unendlich gross voraussetzen und erhielt dementsprechend — unter Anwendung der Virialmethode von CLAUSIUS[6] — für die Grössen a und b in (3) blosse Temperaturfunktionen.[7]

[1] M. v. SMOLUCHOWSKI, BOLTZMANN-Festschr., p. 635, Leipzig 1904, sagt hierüber, »dass die Gültigkeit dieser Methode noch etwas mehr eingeschränkt werden muss, nämlich auf den Fall, dass die Anziehungssphäre gross ist im Vergleich zum Raume, innerhalb dessen noch merkliche Dichtigkeitsunterschiede vorkommen...» Vgl. ferner das p. 8 Gesagte.

[2] Dass die wirkliche Anziehungskraft eines Moleküls »einen merklichen Wert hat nur in Distanzen, welche den Dimensionen der Moleküle nahe kommen», wurde schon von VAN DER WAALS selbst in seiner Diss. Leiden 1873 erkannt. Vgl. J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität, 1. Aufl., p. 107—110, Leipzig 1881; 2. Aufl., *1*. p. 114—117, Leipzig 1899; Zeitschr. f. phys. Chem. *13*, p. 696, 720, 1894; Nobelvortrag, p. 9., Stockholm 1910; p. 16, Leipzig 1911.

[3] L. BOLTZMANN, Wien. Ber. *105*, p. 695, 1896; Wiss. Abh. *3*, p. 547, Leipzig 1909.

[4] J. P. KUENEN, Die Zustandsgl., Die Wiss. *20*, p. 224, Braunschweig 1907.

[5] M. REINGANUM, Diss., p. 47 ff., Gött. 1899; Arch. Néerl. (2) *5*, p. 574, 1900; Ann. d. Phys. (4) *6*, p. 533, 1901; Physik. Zeitschr. *2*, p. 242, 1900—01.

[6] R. CLAUSIUS, p. 3, Fussn. 2.

[7] Nach der Ansicht von M. v. SMOLUCHOWSKI, BOLTZMANN-Festschr. p. 640, Fussn. 1, p. 641, Leipzig 1904, gilt die REINGANUM'sche Zustands-

Unter Annahme eines dichteren Gaszustandes werden offenbar die Verhältnisse mehr verwickelt. Bei Abnahme des Volumens von einem grossen Anfangswert hält sich der oben angegebene Berichtigungsfaktor der Dichtigkeit zunächst konstant, beginnt dann abzunehmen und konvergiert schliesslich, wie bei Erhöhung der Temperatur, gegen die Einheit. Denken wir uns die in einer für die Quasiverkleinerung der Moleküle vollständig berichtigten Zustandsgleichung vorkommenden Grössen *a* und *b* als Funktion von Volumen und Temperatur, so ist also anzunehmen, dass dieselben bei Volumenabnahme unterhalb eines gewissen Volumenwertes oder bei Temperaturerhöhung einer konstanten (unteren) Grenze zustreben.[1] Für genügend kleines Volumen oder bei genügend hoher Temperatur müssen solchenfalls auch die beiden Zustandsgleichungen (2) und (3) unverändert gelten, wenn nur das Volumen niemals einen so kleinen Wert erreicht, dass die mathematische Unvollkommenheit derselben — die nur unvollständig bzw. gar nicht berücksichtigte Quasiverkleinerung der Moleküle — einen merkbaren Fehler verursacht.[2]

---

gleichung »für extrem kleinen Bereich der Anziehungskräfte» und die unberichtigte Gleichung (3) »nur für den Fall extrem grosser Wirkungssphären». REINGANUM selbst äussert, Ann. d. Phys. (4) *6*, p. 546, 1901, dass das Beobachtungsmaterial darauf hindeutet, »dass das Anziehungsgezetz sich nicht viel von dem Gesetz der 4ten Potenz unterscheiden wird. Aus dem Verhältnis von Ausdehnungswärme und Virial scheinen als Grenzen etwa Kraftwirkung nach 4ter bis 5ter Potenz der Entfernung zu folgen». Unter Anwendung der REINGANUM'schen Theorie findet C. BRAAK, Diss., p. 84, 85, Leiden 1908, aus seinen Versuchen über die Zusammendruckbarkeit von Wasserstoff als Wert der Potenz bei diesem Gase 4,81 für — 217°,32 C. und 5,02 für — 103°,54 C. — Schon LOTHAR MEYER, Wied. Ann. *7*, p. 535, 1879, stellte Betrachtungen über den Einfluss von molekularen Anziehungskräften mit beschränktem Wirkungsbereich (auf die innere Reibung) an. Vgl. übrigens J. P. KUENEN, Die Zustandsgl., Die Wiss. *20*, p. 176 ff., 219 ff., Braunschweig 1907; H. TANNER, Diss., p. 21, Basel 1912; H. KAMERLINGH ONNES u. W. H. KEESOM, Die Zustandsgl., Enz. d. math. Wiss. *5* I, p. 779 ff., Leipzig 1912; K. JELLINEK, Lehrb. d. phys. Chem. *2*, p. 158 ff., Stuttgart 1915.

[1] Wenn die Stärke der Anziehungskräfte von der Temperatur abhängt (mit wachsender Temperatur abnimmt — vgl., p. 29, Fussn. 1), erweist natürlich *a* stets eine entsprechende Variabilität.

[2] Vgl. hierüber M. REINGANUM, Diss., p. 51, Gött. 1899; H. TANNER, Diss., p. 12, Basel 1912; G. VOGEL, Zeitschr. f. phys. Chem. *73*, p. 434, 1910; M. B. WAGNER, Ann. d. Phys. (4) *45*, p. 1177, 1914. — Für einen *sehr* beschränkten Wirkungsbereich der Molekularkräfte könnte freilich die Richtigkeit des Gesagten angezweifelt werden; vgl. z. B. die Betrachtungen von K.

In der Substanz können auch ganz unabhängig vom Einflusse der anziehenden Molekularkräfte zeitliche Abweichungen von der gleichmässigen Verteilung der Moleküle vorkommen, welche nach den Wahrscheinlichkeitsgesetzen berechnet werden können und gleichfalls eine Einwirkung auf die Form der Zustandsgleichung haben.[1] Unter Berücksichtigung einer solchen Schwarmbildung und unter Annahme »von Kohäsionskräften mit einer relativ *grossen* Wirkungssphäre» berechnete so v. SMOLUCHOWSKI[2] eine positive[3] Berichtigung des VAN DER WAALS'schen Kohäsionsdruckes $a:v^2$, welche bei Volumenzunahme gegen einen dem Volumen umgekehrt proportionalen Wert konvergiert, aber bei genügend kleinem Volumen keinen merkbaren Einfluss hat und auch mit wachsender Temperatur vermindert wird. Der Autor sagt ferner: »Ausserdem ist aber noch zu bemerken, dass auch die höhere Potenzen von b enthaltenden Glieder der Zustandsgleichung modifiziert werden, . . .» Sicherlich ist auch diese Berichtigung von der Art, dass sie bei genügend kleinem Volumen praktisch verschwindet und bei Temperaturerhöhung abnimmt.

§ 3. Über die BRINKMAN'sche und die VAN RIJ'sche Prüfung der für die Quasiverkleinerung der Moleküle berichtigten VAN DER WAALS'schen Zustandsgleichung an den AMAGAT'schen Isothermen für Luft bzw. für Sauerstoff und Wasserstoff.

BRINKMAN[4] ersetzte die Zustandsgleichung (2) durch

FUCHS, Ann. d. Phys. (4) *23*, p. 389, 1907, über solche Kräfte; vgl, auch H. KAMERLINGH ONNES u. W. H. KEESOM, Die Zustandsgl., Enz. d. math. Wiss. *5* I, p. 705, 709 ff., 779 ff., Leipzig 1912. J. D. VAN DER WAALS, Proc. Amst. *19* I, p. 359, 1916, findet, dass Anziehungskräfte mit so kleinem Wirkungsbereich, dass die Anziehung »only at the impact of the molecules against each other» existiert, eine Zunahme von a bei Volumenabnahme unterhalb des kritischen Volumens bewirken müssen.

[1] Vgl. S. H. BURBURY, Phil. Mag. (6) *2*, p. 403, 1901; M. v. SMOLUCHOWSKI, BOLTZMANN-Festschr., p. 626, Leipzig 1904. Vgl. auch J. P. KUENEN, Die Zustandsgl., Die Wiss. *20*, p. 173 ff., Braunschweig 1907.

[2] M. v. SMOLUCHOWSKI, Fussn. 1, p. 635 ff.

[3] Vgl. J. P. KUENEN, Fussn. 1, p. 176.

[4] C. H. BRINKMAN, Proc. Amst. *6* II, p. 510, 1903—04; Diss., p. 23 ff., Amst. 1904.

$$p = \frac{RT}{v} : \left[1 - \frac{b}{v} + \alpha \frac{b^2}{v^2} - \beta \frac{b^3}{v^3} + \gamma \frac{b^4}{v^4} \right] - \frac{a}{v^2}; \tag{4}$$

$$RT = (1 + a)(1 - b + \alpha b^2 - \beta b^3 + \gamma b^4)(1 + \alpha' t),$$

und bestimmte jene Werte der hier vorkommenden fünf Konstanten a, b, α, β und γ, welche die beste Übereinstimmung zwischen dieser Erweiterung von (2) und der von AMAGAT[1] für Luft bei 15°,7 C. und zwischen 100 und 3000 Atm. bestimmten (auf das Normalvolumen bezogenen) Isotherme ergaben.[2] Die Berechnung wurde teilweise (unter Annahme von nur a und b für unbekannt) durchgeführt mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate in einer Form, entsprechend der Minimumgleichung

$$\sum \left[p - \frac{RT}{v} : \left[1 - \frac{b}{v} + \alpha \frac{b^2}{v^2} - \beta \frac{b^3}{v^3} + \gamma \frac{b^4}{v^4} \right] + \frac{a}{v^2} \right]^2 = \text{Min.} \tag{5}$$

VAN RIJ[3] bestimmte die fünf Konstanten in (4) für die AMAGAT'schen Beobachtungen an Sauerstoff bei 0° C. und im Druckbereiche 100—2900 Atm.[4] und für folgende Beobachtungen an Wasserstoff: 0° C., 100—2800 Atm.; 15,4 C., 900—2900 Atm.; 15°,5 C., 100—900 Atm.; 47°.3 C., 1000—2800 Atm.; 99°,25 C., 150—950 Atm. und 200°,25 C., 150—850 Atm. Das hierbei benutzte Rechnungsverfahren erinnert an das von BRINKMAN für Luft herangezogene. Die von den erwähnten beiden Verfassern gefundenen Werte der Konstanten finden sich in Tab. 1.

[1] E. H. AMAGAT, Ann. chim. phys. (6) *29*, p. 98 ff., 1893.

[2] Für den Druckerhöhungskoeffizient wurde vermutlich von BRINKMAN derselbe Wert wie von VAN RIJ in seinen unten erwähnten Untersuchungen angenommen oder $\alpha' = 0{,}0036625 = 1 : 273{,}04$. Vgl. p. 15, Fussn. 1.

[3] G. VAN RIJ, Diss., p. 47 ff., Amst. 1908.

[4] Die dieser Temperatur entsprechenden Werte der Konstanten drückten jedoch auch die Beobachtungen bei den höheren Temperaturen: 15°,6 C., 600—3000 Atm.; 15°,65 C., 100—1000 Atm.; 99°,50 C., 100—1000 Atm. und 199°,5 C., 150—950 Atm. mit einer bemerkenswerten Genauigkeit aus.

Tab. 1. *Werte der Konstanten der Zustandsgleichung (4) für Luft nach* BRINKMAN *und für Sauerstoff und Wasserstoff nach* VAN RIJ.

	$10^6 a$	$10^6 b$	α	β	γ
Luft (15°,7)	2358,6	1852,0	0,3616	0,1325	0,05083
Sauerstoff (0° C.)	2631,8	1718,2	0,4207	0,1658	0,0489
Wasserstoff (0°—200°,25 C.)	150	900	0,35	0,10	0,01

Berechnet man für das kleinste Volumen, auf das die Gleichung (4) von BRINKMAN und VAN RIJ angewendet wird,[1] und unter Annahme der Werte von b, α, β und γ in Tab. 1 die verschiedenen Glieder der Reihe in $b:v$ im kinetischen Drucke von (4) nebst ihrer Summe, so ergibt sich das in Tab. 2 mitgeteilte Resultat. Für Luft und Sauerstoff kann der hier

Tab. 2. *Die Glieder der Reihe im kinetischen Drucke von (4) nebst ihrer Summe bei dem kleinsten vorkommenden Volumen.*

	$1-\frac{b}{v}$	$+\alpha\left(\frac{b}{v}\right)^2$	$-\beta\left(\frac{b}{v}\right)^3$	$+\gamma\left(\frac{b}{v}\right)^4$	
Luft	1—1,26330	+ 0,57709	— 0,26714	+ 0,12946	= 0,17611
Sauerstoff	1—1,34234	+ 0,75805	— 0,40103	+ 0,15877	= 0,17345
Wasserstoff	1—0,88889	+ 0,27654	— 0,07023	+ 0,00624	= 0,12366

vorkommende Wert des letzten Gliedes keineswegs als klein im Vergleich mit dieser Summe betrachtet werden. Denkt man sich ferner das genannte Glied vernachlässigt (die übrigen aber bei ihren vorkommenden Werten beibehalten), so erhält der dem betreffenden Volumen entsprechende Druck, unter Anwendung des a-Wertes in Tab. 1 aus (4) berechnet, eine Erhöhung um 379,0, 1680 und 2,06 Proz. bei Luft, Sauerstoff bzw. Wasserstoff. Für die beiden erstgenannten Gase ist sie ausser-

[1] 0,001466o für Luft (bei 15°,7 C. und 3000 Atm.), 0,0012800 für Sauerstoff (0° C., 2900 Atm.) und 0,0010125 für Wasserstoff (15°,4 C., 3000 Atm.).

ordentlich gross. Mit Rücksicht auf die kleinsten Volumina der AMAGAT'schen Beobachtungen bei denselben muss man also jedenfalls noch mehr Berichtigungsglieder im kinetischen Drucke von (4) hinzufügen, um einen annähernd richtigen Wert von β und sicherlich auch von α überhaupt erhalten zu können.[1] Was es nun auf den Wasserstoff ankommt, trifft diese Bemerkung freilich nicht zu; anderseits sind aber für dieses Gas die in Tab. 1 angegebenen Werte von a und b nicht (oder wenigstens nur in grober Annäherung) aus einer Prüfung der Gleichung (4) an den Isothermen bestimmt und die von α, β und γ diesen (unsicheren) a- und b-Werten angepasst.

KAMERLINGH ONNES und KEESOM[2] sagen indes über die Untersuchungen von BRINKMAN und VAN RIJ (wenn wir ihre Bezeichnungen durch die hier vorkommenden ersetzen): »Dabei wurde für α gute Übereinstimmung mit (2) gefunden, nicht aber für β und γ».[3] Zur Erklärung der Abweichung (bezüglich β)[3] wird ferner von den beiden Autoren hervorgehoben, dass »die Quasiverkleinerung, wenn auch in dem betrachteten Gebiet am wichtigsten, doch nicht allein in Betracht kommt».

§ 4. Erneute Prüfung der für die Quasiverkleinerung der Moleküle berichtigten VAN DE WAALS'schen Zustandsgleichung an den AMAGAT'schen Sauerstoffisothermen.

Unter Berücksichtigung der von REINGANUM sowohl als der von V. SMOLUCHOWSKI studierten Schwarmbildung der Moleküle lässt sich, nach § 2, erwarten, dass die Zustandsgleichung (2) nur bei Volumina unterhalb eines gewissen, jedoch

[1] C. H. BRINKMAN, Proc. Amst. *6* II, p. 515, 1903—04 äussert auch: »It appears that the application of several correction terms would be desirable for the smallest of the volumes observed by AMAGAT. For larger volumes, however, they have no influence, and their theoretical values still being unknown, I have thought that in this case three would be sufficient.» Vgl. auch die Aussage von H. KAMERLINGH ONNES u. W. H. KEESOM, Die Zustandsgl., Enz. d. math. Wiss. *5* I, Fussn 359, u. 1022, Leipzig 1912.

[2] H. KAMERLINGH ONNES u. W. H. KEESOM, Die Zustandsgl., Enz. d. math. Wiss. *5* I, p. 751, Leipzig 1912.

[3] Weil die theoretische Herleitung des Koeffizienten γ in (4) noch fehlt, ist offenbar diese Behauptung, was es auf denselben ankommt, als ein Schreibfehler zu betrachten.

mit der Temperatur zunehmenden Grenzwertes annähernd gilt. Es ist dann zu vermuten, dass unter den bisher ausgeführten Experimentaluntersuchungen über den Zusammenhang zwischen Volumen und Druck für Gase, die AMAGAT'schen[1] Isothermen für Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff, welche einen Druckbereich variierender Grösse zwischen 100 und 3000 Atm. umfassen und deren Temperaturbereich sich von 0° bis 200° C. erstreckt, ein geeignetes Hülfsmittel zur Prüfung dieser Zustandsgleichung und der ihrer Herleitung zugrunde liegenden Prinzipien bilden.[2] Bei einer solchen Prüfung muss nun aber darauf geachtet werden, dass die Gleichung (2), nach dem in § 1 Gesagten, ihrer mathematischen Unvollkommenheit zufolge, unmöglich für beliebig kleine Volumina gelten kann. Um eine möglichst sorgfältige

[1] E. H. AMAGAT, p. 9, Fussn. 1.

[2] Leider sind die genannten Gase zweiatomig, weshalb die Existenz einer reellen Verkleinerung des Molekularvolumens mit abnehmendem Volumen des Gases für dieselben wahrscheinlicher wird. Unter Annahme von Molekülen, welche aus harten, gegen einander beweglichen Atomen bestehen, ist eine Abänderung der Zustandsgleichung (3) durchgeführt von J. D. VAN DER WAALS, Proc. Amst. *3*, p. 515, 571, 643, 1900—01; *6* I, p. 136, 1903; Arch. Néerl. (2) *4*, p. 231, 1900—01; *6*, p. 47, 1901; *9*, p. 16 ff., 1904; Zeitschr. f. phys. chem. *38*, p. 256, 1901. Vgl. J. J. VAN LAAR, Proc. Amst. *5* II, p. 573, 1902—03; Arch. Néerl. (2) *9*, p. 389, 1904; BOLTZMANN-Festschr., p. 316, Leipzig 1904; J. P. KUENEN, Die Zustandsgl., Die Wiss. *20*, p. 228 ff., Braunschweig 1907. Vgl. auch J. TRAUBE, Wied. Ann. *61*, p. 380, 1897; Über den Raum der Atome, p. 70, Stuttgart 1899. — Die betreffende Theorie (bei welcher die Quasiverkleinerung der Moleküle gar nicht berücksichtigt wird) ist in modifizierter Form in letzter Zeit von J. J. VAN LAAR, Proc. Amst. *16* II, p. 930 ff., 1047, 1913—14; *17* I, p. 463, 1914; vgl. auch *17* II, p. 877, 1914—15, aufs neue angewendet, schon vorher aber von ihrem Urheber, J. D. VAN DER WAALS, Proc. Amst. *15* II, p. 1142, 1912—13; *19* I, p. 359, 1916; Weiteres zur Zustandsgl., p. 5, 46, Leipzig 1913, wieder aufgegeben. [Dies gilt wenigstens für gewöhnliche Temperatur. »Bei einer gewissen hohen Temperatur, so hoch, dass die Atome im Molekül sich nicht mehr berühren und bewegen, kann sie (die frühere Arbeit des Autors über die aus der Theorie sich ergebende sog. Zustandsgleichung des Moleküls) vielleicht ihre Bedeutung zurückgewinnen».] J. P. KUENEN, Die Zustandsgl., Die Wiss. *20*, p. 190, Braunschweig 1907, bemerkt, dass man mit »gutem Grunde» erwarten darf, und auch aus Abweichungen vom Gesetz der korrespondierenden Zustände bestätigt findet, »dass die dadurch (durch den Zusammengesetzten Bau der Moleküle) bedingten Modifikationen der Zustandsgleichung hauptsächlich bei hohen Dichtigkeiten von Einfluss sein werden». Vgl. auch K. JELLINEK, Lehrb. d. phys. Chem. *2*, p. 117, Stuttgart 1915. — M. PLANCK, Vorlesungen über Thermodyn., 4 Aufl., p. 19 (vgl. p. 21), Leipzig 1913, äussert übrigens, dass »es keine einzige Substanz gibt, die bei allen Temperatur- und Volumenänderungen im chemischen Sinne absolut einheitlich bleibt».

Untersuchung durchzuführen, ist wohl dann so zu verfahren, dass der Prüfungsbereich in erster Linie auf den Anfang der AMAGAT'schen Gasisothermen verlegt und nur auf so viele Beobachtungen bei abnehmendem Volumen oder wachsendem Druck ausgedehnt wird, dass die Abweichung zwischen beobachtetem und berechnetem Druck innerhalb desselben stets als ein zufälliger Versuchsfehler betrachtet werden kann. Erweitert man so aber diesen Bereich immer mehr, ergibt sich schliesslich, bei Extrapolation auf höhere Drucke, für dieselben eine offenbare systematische Abweichung; es ist dann die Grenze der Gültigkeit der studierten Zustandsgleichung erreicht. Bei dieser Anpassung der Gleichung an das Versuchsresultat ist jedoch nicht zu vergessen, dass die AMAGAT'schen, in der Form von Ziffertabellen angegebenen Isothermen nicht seine ursprünglichen Beobachtungen, sondern nur den Verlauf von Kurven veranschaulichen, welche er — vermutlich zum Ausgleich der zufälligen Beobachtungsfehler — auf Grund dieser Beobachtungen gezeichnet hat.[1] Zufolge dieses wenig genügenden Umstandes ist nämlich zu erwarten, dass jener zufällige Fehler, welcher innerhalb des vermuteten Gültigkeitsbereiches der Zustandsgleichung auftritt, mit der Ausdehnung dieses Bereiches (im allgemeinen) an Grösse bis zu einer gewissen Grenze wächst. Muss man so den Gültigkeitsbereich auf einige wenige Beobachtungen beschränken, kann anderseits der genannte Fehler sehr — zuweilen ausserordentlich — gering ausfallen.[2] Gelingt es dagegen, den Gültigkeitsbereich auf den grössten Teil der studierten Isotherme auszudehnen, so tritt in der Regel ein viel grösserer zufälliger Fehler darinnen zutage.[3] Aus den in § 3 erwähnten Untersuchungen von BRINKMAN und VAN RIJ sowohl

[1] Bei der betreffenden graphischen Darstellung war als Abszisse der beobachtete Druck und als Ordinate das Produkt aus demselben und dem beobachteten Volumen aufgetragen.

[2] Diese — aus der Fehlerausgleichungskurve erhaltenen — Beobachtungen geben dann beinahe exakt die Kurvatur der Krume wieder, welche (vermutlich) beim Zeichnen der Kurve angewendet worden ist.

[3] Denkt man sich eine Formel (pv in Funktion von p), welche die ursprünglichen AMAGAT'schen Beobachtungen darstellt (und z. B. nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt ist), so muss angenommen werden, dass die von AMAGAT mehr oder weniger fehlerhaft gezeichnete Fehlerausgleichungskurve von der dieser Formel entsprechenden Kurve innerhalb mehr oder weniger ausgedehnter Druckbereiche bald in der einen, bald in der anderen Richtung abweicht.

als aus einigen der KAMERLINGH ONNES'schen[1] Anpassungen seiner »empirischen Zustandsgleichung» (welche pv durch eine Potenzreihe in $1:v$ mit sechs Gliedern ausdrückt) an die AMAGAT'schen Isothermen von Wasserstoff und Kohlensäure kann man den Schluss ziehen, dass für die (längeren) Gasisothermen dieses Autors in ihrer vollen Ausdehnung — beim Ausdrücken von p oder pv in Funktion von v — ein zufälliger Fehler von dem mittleren Wert 0,2—0,3 Proz. anzunehmen ist.

Dieser zufällige, prozentisch ausgedrückte »Beobachtungsfehler» scheint übrigens von dem Drucke unabhängig zu sein. Bei Anwendung einer Zustandsgleichung der Form (2) auf die AMAGAT'schen Gasisothermen haben wir also mit einem zufälligen Beobachtungsfehler proportional dem Drucke[2] und dementsprechend mit einem Gewicht der einzelnen Beobachtung umgekehrt proportional dem Quadrat des Druckes zu rechnen. Unter Durchführung der Rechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate lautet dann die Minimumgleichung

$$\Sigma\left[p-\frac{RT}{v}:\left[1-\frac{b}{v}+0{,}375\,\frac{b^2}{v^2}-0{,}0369\,\frac{b^3}{v^3}\right]+\frac{a}{v^2}\right]^2\frac{1}{p^2}=\text{Min.}\quad(6)$$

Nach der von BRINKMAN und VAN RIJ bei Anwendung der Zustandsgleichung (4) angenommenen Minimumgleichung (5) haben offenbar sämtliche Beobachtungen dasselbe Gewicht.

Wird bei Schätzung des Gültigkeitsbereiches der geprüften Zustandsgleichung an den Isothermen derselbe so beschränkt, dass er nur drei Beobachtungen umfasst, so ergibt sich, streng genommen, stets ein Fehler systematischer Natur innerhalb dieses Bereiches (indem der Fehler für eine Beobachtung positiv und für die beiden übrigen negativ wird oder umgekehrt). Solchenfalls ist der Schätzung offenbar nur dann ein grösseres Gewicht beizulegen, wenn dieser systematische Fehler verhältnismässig klein ausfällt.

Unter Anwendung der von AMAGAT nach der Methode »des regards» erhaltenen zusammengehörenden Werte von p und v für Sauerstoff ist unten eine Prüfung der Zustandsgleichung (2) nach den oben angegebenen Prinzipien durchgeführt. Hier-

[1] H. KAMERLINGH ONNES, Proc. Amst. 4, p. 133, 1901—02.

[2] Bei AMAGAT selbst findet sich leider keine Schätzung der Grösse des seinen Tabellwerten anhaftenden zufälligen Fehlers.

bei wird, in Übereinstimmung mit (4), für die Gaskonstante gesetzt[1]

$$R = \frac{(1+a)(1-b+0{,}375\,b^2-0{,}0369\,b^3)}{273} \underset{\sim}{=} \frac{(1+a)(1-b+0{,}375\,b^2)}{273}. \quad (7)$$

Die benutzten Werte von dem Druck und dem Volumen sowie die berechneten Werte der Abweichung δ finden sich in Tab. 3, die letzteren unter der Rubrik »δ für R nach (7)», wo die kursiv gedruckten Ziffern den geschätzten Gültigkeitsbereich von (2) veranschaulichen. Aus den innerhalb desselben vorkommenden Beobachtungen — und unter Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate nach (6) — sind also die in Tab. 5 angegebenen Werte von a und b nebst ihren mittleren Fehlern berechnet. In dieser Tab. finden sich auch die Werte von ε und der durch (7) ausgedrückten Gaskonstante.

Bei den sämtlichen vier Isothermen in Tab. 3 ist die anfängliche Beobachtung, bei 150 Atm. für die höchste Temperatur und bei 100 Atm. für die anderen, dem hier vorkommenden verhältnismässig grossen Wert von δ zufolge, nicht in dem vermuteten Gültigkeitsbereich der Formel mitgenommen. Bezüglich der Ursache dieser Abweichung rührt sie aber sicherlich nicht dadurch her, dass die nach dem vorher Gesagten für niedere Drucke ungültige Zustandsgleichung (2) bei Abnahme des Druckes bis zu obengenannten Werten wirklich ihre Anwendbarkeit verliert. In der Tat dürften nämlich die AMAGAT'schen Beobachtungen bei den kleinsten Drucken mit verhältnismässig grossen relativen Fehlern behaftet sein, deren absoluter Betrag mit der Temperatur (bei konstant gehaltenem Druck) zunimmt.[2] Wie man aus Tab. 3 ersieht, ist übrigens die betreffende Abweichung nega-

[1] Nach D. BERTHELOT, Zeitschr. f. Elektrochem. *10*, p. 629, 1904, ist 273°,09 C. ein genauerer Wert des Schmelzpunktes von Eis auf der KELVINskala. Diese, hier vernachlässigte Berichtigung der alten Ziffer dürfte jedoch für die vorliegende Untersuchung von verschwindendem Einfluss sein.

[2] Die von AMAGAT nach der Methode »des contacts électriques» untersuchten Isothermen für Stickstoff, Wasserstoff und Luft beziehen sich auf einen Temperaturbereich innerhalb der Grenzen 0° und 43°,6—47°,3 C. und erstrecken sich bis zum sehr hohen Drucke von 2800—3000 Atm.; sie beginnen erner bei 600—700 Atm. für die niedere, aber erst bei 800—1000 Atm. für die höhere der genannten Temperaturen.

Tab. 3. *Prüfung der Zustandsgleichung (2) an den* AMAGAT'*schen, nach der Methode »des regards» bestimmten Sauerstoffisothermen.*

p	0° C.			15°,65 C.			99°,50 C.			199°,5 C.		
	$10^6\,v$	δ für R nach		$10^6\,v$	δ für R nach		$10^6\,v$	δ für R nach		$10^6\,v$	δ für R nach	
		(7)	(8)		(7)	(8)		(7)	(8)		(7)	(8)
1	1000000	0,0000	+ 0,0084									
100	9265	− 0,281	− 0,278	10045	+ 0,303	+ 0,306	13750	+0,371	+0,369			
150	6090	+ *0,031*	+ *0,031*	6613	+ *0,087*	+ *0,087*	9213	+*0,005*	+*0,004*	12000	+0,535	+0,534
200	4570	− *0,046*	− *0,046*	4972	− *0,111*	− *0,112*	7000	−*0,006*	−*0,005*	9095	+*0,020*	+*0,019*
250	3726	+ *0,019*	+ *0,019*	4054	+ *0,022*	+ *0,022*	5696	+*0,001*	+*0,001*	7400	−*0,006*	−*0,006*
300	3208	+ 0,286	+ 0,287	3473	+ *0,014*	+ *0,014*	4843	+*0,001*	+*0,001*	6283	+*0,012*	+*0,012*
350	2869	+ 0,971	+ 0,975	3086	+ 0,281	+ 0,283	4257	+0,320	+0,318	5491	−*0,010*	−*0,010*
400	2629	+ 1,794	+ 1,799	2812	+ 0,750	+ 0,754	3830	+0,779	+0,774	4902	−*0,052*	−*0,052*
450				2611	+ 1,522	+ 1,527	3502	+1,180	+1,173	4453	+*0,041*	+*0,041*
500	2312	+ 3,723	+ 3,732	2454	+ 2,293	+ 2,300	3244	+1,597	+1,587	4100	+0,229	+0,228
550										3809	+0,263	+0,262
600	2115	+ 6,221	+ 6,233	2228	+ 4,166	+ 4,176	2867	+2,577	+2,560	3570	+0,366	+0,363
800	1879	+11,691	+11,707	1957	+ 8,495	+ 8,508	2417	+5,172	+5,145	2929	+1,189	+1,183
950										2629	+1,823	+1,815
1000	1735	+16,613	+16,630	1798	+13,080	+13,096	2151	+7,706	+7,668			

Tab. 4. *Vergleichung von (2) mit von* AMAGAT *nach der Methode »des contacts électriques» bestimmten Sauerstoffisothermen.*

p	0° C.			15°,6 C.		
	$10^6 v$	δ für R nach		$10^6 v$	δ für R nach	
		(7)	(8)		(7)	(8)
1000	1736,0	+16,716	+16,733	1800,0	+13,310	+13,326
1200	1635,0	20,951	20,969	1689,0	17,288	17,304
1400	1557,0	24,461	24,479	1605,0	20,726	20,743
1600	1497,5	27,847	27,864	1540,0	23,952	23,969
1800	1448,5	30,863	30,880	1488,5	27,048	27,065
2000	1408,0	33,678	33,694	1444,0	29,719	29,735
2200	1373,5	36,275	36,290	1406,0	32,187	32,202
2400	1343,5	38,667	38,681	1374,0	34,585	34,599
2600	1316,5	40,828	40,841	1346,0	36,828	36,842
2800	1292,0	42,801	42,814	1319,5	38,761	38,774
2900	1280,0	43,677	43,688			
3000				1296,0	40,615	40,627
$10^6 a$		2621,60	2620,30		2629,34	2627,92
$10^6 b$		1733,60	1733,16		1740,93	1740,48
$10^6 R$		3666,24			3666,25	

tiv für die niedrigste Isotherme, aber positiv für die übrigen; sie kann also wechselndes Zeichen haben, wodurch die Richtigkeit der ausgesprochenen Vermutung noch wahrscheinlicher wird.[1]

Hervorzuheben ist, dass das ε für den bei 0° C. geschätzten, nur drei Beobachtungen umfassenden Gültigkeitsbereich in Tab. 3 sich kaum, nach der oben gestellten Forderung, als »verhältnismässig klein» bezeichnen lässt. Bei dieser Temperatur, sowohl als bei 15°,65 C., wo grössere »Versuchsfehler» für die niederen Drucke augenscheinlich vorkommen und auf die Bestimmung des beschränkten Gültigkeitsbereiches störend einwirken, ist vermutlich die Gültigkeit der geprüften Formel kleiner als die angegebene.

Die den verschiedenen Temperaturen entsprechenden Werte von a und b in Tab. 5 decken sich nicht (sämtlich) innerhalb

[1] Vgl. jedoch p. 26, Fussn. 1.

Tab. 5. *Aus der Prüfung in Tab. 3 erhaltene Werte von a, b und ε nebst dem R-Werte (7),*

t	$10^6 a$ für R nach		$10^6 b$ für R nach		ε für R nach		$10^6 R$ nach (7)
	(7)	(8)	(7)	(8)	(7)	(8)	
0	2621,60 ± 16,8	2620,30 ± 16.9	1733,60 ± 10,0	1733,16 ± 10,1	± 0,0580	± 0,0589	3666,24
15,65	2629,34 ± 23.6	2627,92 ± 23,6	1740,93 ± 12,9	1740,48 ± 13,0	± 0,1016	± 0,1022	3666,25
99,50	2300,91 ± 3,8	2304,96 ± 3,2	1606,46 ± 1,9	1607,93 ± 1,6	± 0,0056	± 0,0049	3665,54
199,5	2365,78 ± 22,9	2368,39 ± 22 1	1623,69 ± 8,9	1624,40 ± 8,7	± 0,0354	± 0,0352	3665.71
Mittel:	2479,41	2480,39	1676,17	1676,49			3665,94

der Grenzen ihrer mittleren zufälligen Fehler. Hieraus zu schliessen, dass gerade eine solche Temperaturabhängigkeit dieser Grössen existiert, welche aus einem Vergleich der Tabellwerte untereinander hervorgeht,[1] wäre wohl aber kaum richtig. Sicherlich kommen hier noch andere Fehlerhaftigkeiten vor, welche bei der durchgeführten Rechnung nicht zum Ausdruck gelangen sind. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung sind auch hier aus den Partialwerten von a und b einfache mittlere Werte berechnet. Führt man dieselben in (7) ein, ergibt sich das Mittel der Werte von »R nach (7)» in Tab. 5 oder

$$R = 0{,}00366594\,. \qquad (8)$$

Diese Ziffer veranschaulicht (angenähert) denjenigen unveränderlichen Wert der Gaskonstante in (2), welcher aus einer Anwendung dieser Zustandsgleichung auf die AMAGAT'schen Sauerstoffisothermen hervorgeht. Wird in (2) und (6) den — einen mit a und b veränderlichen R-Wert ergebenden — Ansatz (7) durch diese Ziffer ersetzt[2] und die Rechnung aufs neue durchgeführt, bekommt man das unter der Rubrik »R nach (8)» in Tab. 3 und 5 mitgeteilte, von dem vorigen tatsächlich nur in sehr geringem Grade verschiedene Resultat. Unter Anwendung der neuen mittleren Werte von a und b in Tab. 5 berechnet sich aus (7) wieder der R-Wert (8).[3]

In Tab 3 ist mit Hilfe der Gleichung (2), mit den für den Gültigkeitsbereich geltenden Werten von a und b eingeführt, eine Extrapolation auf höhere Drucke bis 950—1000 Atm. —

[1] D. h. eine ungefähre Temperaturkonstanz zwischen 0° und 15°,65 C. und zwischen 99°,50 und 199°,5 C., aber bei Erhöhung der Temperatur von 15°,65 bis 99°,50 C. eine Abnahme.

[2] Zu bemerken ist, dass die Form der beiden Gleichungen, welche aus (6) durch Ableitung nach a bzw. b erhalten werden, etwas verschieden ausfällt, je nachdem R durch (7) ausgedrückt wird oder den konstanten Wert (8) bekommt.

[3] Aus Versuchen über innere Reibung, Wärmeleitvermögen und Diffusion leitet J. H. JEANS, Dynamical Theory of Gases, 2. Aufl., p. 341, 346, Cambr. 1916, unter einander nur wenig verschiedene Werte des Molekülradius für einige Gase ab, deren Mittel beim Sauerstoff $1{,}48 \cdot 10^{-8}$ cm. beträgt. Unter Annahme der Dichtigkeit 0,001429 im Normalzustande für dieses Gas (vgl. p. 22, Fussn 4) und des Wertes $2{,}77 \cdot 10^{19}$ der LOSCHMIDT'schen Zahl (M. PLANCK, Vorlesungen über Theorie der Wärmestrahlung, 2. Aufl., p. 167, Leipzig 1913) bekommt man hieraus $b = 150 \cdot 10^{-5}$, also einen etwas kleineren Wert als der mittlere Wert für b in Tab. 5.

die obere Druckgrenze der angewendeten AMAGAT'schen Sauerstoffisothermen — vorgenommen. Unter Hinzuziehung der nach der Methode »des contacts électriques» bestimmten AMAGAT'schen Sauerstoffisothermen für 0° und 15°,6 C., welche sich bis zu den sehr hohen Drucken 2900 bzw. 3000 Atm. erstrecken, ist diese Extrapolation in Tab. 4 fortgesetzt. Die hierbei für a und b benutzten Werte sind die in Tab. 5 vorkommenden, der Temperatur 0° bzw. 15°,65 C. entsprechenden.[1]

Die oben vermutete Temperaturkonstanz von b und a macht es wahrscheinlich, dass die Anfangsvolumina der hier untersuchten Isothermen so klein sind, dass dieselben wirklich — in Übereinstimmung mit der Behauptung am Anfang der vorliegenden Untersuchung (p. 12) — sich zu einer Prüfung der nur für die Quasiverkleinerung der Moleküle berichtigten VAN DER WAALS'schen Zustandsgleichung (2) eignen.[2]

Für die letzte Beobachtung innerhalb des Gültigkeitsbereiches in Tab. 3 sowie für die unmittelbar darauf folgende Beobachtung ausserhalb desselben sind in Tab. 6 die verschiedenen Glieder der Reihe in $b:v$ im kinetischen Drucke von (2) nebst ihrer Summe angegeben. Denkt man sich das letzte, hier vorkommende Glied vernachlässigt (die übrigen aber bei ihren Werten beibehalten), so erhält der Druck (2) einen Zuwachs δ_3, dessen prozentisch ausgedrückter Wert sich aus Tab. 7 ergibt. Zum Vergleich sind hier auch jene prozentischen Erhöhungen δ_2 und δ_1 von $p_{\text{ber.}}$ angegeben, welche einer Vernachlässigung der zwei bzw. der drei letzten Glieder — d. h. sämtlicher Berichtigungs-

[1] Bei Ausführung der im Vorhergehenden erwähnten Rechnungen war es mir leider entgangen, dass eine Angabe der Resultate mit der in Tab. 3, 4 und 5 vorkommenden Genauigkeit nicht in guter Übereinstimmung mit jener Annäherung ist, welche in dem Ersatz des theoretisch richtigen (in früheren Arbeiten nicht ausgerechneten) Koeffizientenwertes (1) durch den in (2) angewendeten besteht. Eine Nachprüfung ergab als Resultat, dass eine Rechnung mit der genaueren Formel an dem Wert von δ innerhalb des Gültigkeitsbereiches in Tab. 3 eine Verminderung um höchstens 0,002 und an dem ausserhalb desselben eine um höchstens 0,07 bewirken kann. Die Werte von a und b in Tab. 5 werden gleichzeitig um höchstens 0,02 Prozent vermindert. In der Tat dürfte aber die wirkliche Berichtigung unserer Ziffern noch kleiner ausfallen.

[2] Aus der Konstanz des a-Wertes lässt sich ferner folgern, dass die Stärke jener Kräfte, welche die Moleküle aufeinander ausüben, unabhängig der Temperatur (im vorkommenden Temperaturbereich) sind.

glieder — der Reihen in Tab. 6 entsprechen.[1] Die Ziffern in den genannten beiden Tab. beziehen sich auf die Rechnung mit dem R-Werte (8).

Tab. 6. *Die Glieder der Reihe im kinetischen Drucke von (2) nebst ihrer Summe am Ende des Gültigkeitsbereiches in Tab. 3 für R nach (8).*

t	p	$10^8 v$	$1-\frac{b}{v}$	$+0{,}375\left(\frac{b}{v}\right)^2$	$-0{,}0369\left(\frac{b}{v}\right)^3$	
0	250	3726	$1-0{,}465153$	$+\ 0{,}081138$	$-\ 0{,}003714$	$=\ 0{,}612271$
	300	3208	$1-0{,}540261$	$+\ 0{,}109456$	$-\ 0{,}005819$	$=\ 0{,}563376$
15,65	300	3473	$1-0{,}501146$	$+\ 0{,}094180$	$-\ 0{,}004644$	$=\ 0{,}588390$
	350	3086	$1-0{,}563993$	$+\ 0{,}119283$	$-\ 0{,}006620$	$=\ 0{,}548670$
99,50	300	4843	$1-0{,}332011$	$+\ 0{,}041337$	$-\ 0{,}001350$	$=\ 0{,}707975$
	350	4257	$1-0{,}377714$	$+\ 0{,}053500$	$-\ 0{,}001988$	$=\ 0{,}673798$
199,5	450	4453	$1-0{,}364788$	$+\ 0{,}049901$	$-\ 0{,}001791$	$=\ 0{,}683322$
	500	4100	$1-0{,}396195$	$+\ 0{,}058864$	$-\ 0{,}002295$	$=\ 0{,}660374$

Aus Tab. 6 ergibt sich, dass auch für das kleinste Volumen innerhalb des vermuteten Gültigkeitsbereiches der Formel (2) der absolute Betrag der Berichtigungsglieder in ihrem kinestischen Drucke, mit wachsender Potenz von $b:v$ rasch gegen Null konvergiert. Eine ähnliche Eigenschaft erweisen auch, nach Tab. 7, die Glieder der diesem Volumen entsprechenden Reihe von prozentischen Druckerhöhungen δ_1, δ_2, δ_3. Es ist ferner der absolute Betrag des letzten der genannten Berichtigungsglieder noch so klein und sein Einfluss (δ_3) auf den Druck (2) nicht grösser, als dass sich sagen lässt, dass jener Fehler dieses Druckes, welcher daher herrührt, dass die folgenden Glieder der unendlichen Reihe in $b:v$ im kinetischen Drucke vernach-

[1] Zufolge der wahrscheinlichen Überschätzung der Gültigkeit von (2) bei 0° und 15°,65 C. (vgl. p. 17) ist sicherlich für diese Temperaturen der Wert der Volumina in Tab. 6 und 7 zu klein und dementsprechend der absolute Betrag der Berichtigungsglieder der Reihen in voriger Tab. sowie in den von den δ in letzterer zu gross.

Tab. 7. *Prozentischer Zuwachs des Druckes (2) unter Vernachlässigung der drei letzten Glieder (δ_1), der zwei letzten Glieder (δ_2) und nur des letzten Gliedes (δ_3) der Reihen in Tab. 6.*

t	p	$10^6 v$	δ_1	δ_2	δ_3
0	250	3726	− 68,050	+ 25,407	− 1,058
	300	3208	− 80,826	+ 41,730	− 1,892
15,65	300	3473	− 71,058	+ 30,985	− 1,352
	350	3086	− 80,817	+ 46,270	− 2,135
99,50	300	4843	− 38,769	+ 7,947	− 0,253
	350	4257	− 44,512	+ 11,296	− 0,402
199,5	450	4453	− 40,076	+ 9,585	− 0,331
	500	4100	− 43,555	+ 12,015	− 0,444

lässigt sind, nicht bedeutend sein kann. In der Tat dürfte er auch nicht einen solchen Wert erreichen können, dass die systematische Abweichung δ, welche am Ende des Gültigkeitsbereiches in Tab. 3 einsetzt, sich dadurch erklären lässt.

Ihrem positiven Zeichen zufolge kann man nun aber diese Abweichung weder auf die von VAN DER WAALS (und anderen Forschern)[1] betrachtete reelle Verkleinerung der (zweiatomigen) Moleküle bei Volumenabnahme noch auf die von demselben Autor[2] später studierte »Scheinassoziation» der Moleküle bei kleineren Volumina oder auf den von ihm[3] zuletzt, zum Ersatz dieser Hypothesen, eingeführten Zuwachs von a mit abnehmendem Volumen unter Annahme von anziehenden Molekularkräften mit äusserst begrenztem Wirkungsbereich zurückführen.[4]

[1] P. 12, Fussn. 2.

[2] J. D. VAN DER WAALS, Vortrag in der Ak. zu Amst. 1906; Nobelvortrag, p. 6 ff., Stockholm 1910; p. 12 ff, Leipzig 1911; Proc. Amst. *13* I, p. 107, 494, 1910; *13* II, p. 1211, 1910—11; *15* II, p. 1132 ff., 1141, 1912—13; *16* II, p. 1076, 1913—14; Arch. Néerl. (3 a) *1*, p. 90, 156 ff., 296 ff., 1911. Vgl. O. ZIMMER, Verh. d. D. Physik. Ges. *14*, p. 489, 1912; H. KAMERLINGH ONNES u. W. H. KEESOM, Die Zustandsgl., Enz. d. math. Wiss. *5* I, p. 780 ff., 1912; K. JELLINEK, Lehrb. d. phys. Chem. *2*, p. 136 ff., Stuttgart 1915.

[3] J. D. VAN DER WAALS, p. 7, Fussn. 2.

[4] Die genannten drei Erscheinungen geben sich in merkbarem Grade zu erkennen bei Volumenabnahme etwa bis zum kritischen Volumen. E.

Der eben nachgewiesene Umstand — dass die geprüfte Formel (2) ihre Gültigkeit verliert, ehe das Volumen so kleine Werte erreicht hat, dass die Reihenentwickelung in $b:v$ im kinetischen Drucke, ihrer Abkürzung zufolge, unanwendbar wird — muss wohl dann dadurch erklärt werden, dass die in dieser Entwickelung bereits vorhandenen Berichtigungsglieder vom ersten, zweiten und dritten Grade fehlerhafte Koeffizienten haben. Die betrachtete positive Abweichung am Ende des Gültigkeitsbereiches von (2) lässt sich auch dadurch in kleinerem oder grösserem Grade vermeiden (oder sogar in eine Abweichung entgegengesetzten Zeichens verwandeln), dass einzelne dieser Koeffizienten oder sämtliche erniedrigt werden.[1] Denkt man sich z. B. die Koeffizienten für das erste und zweite Berichtigungsglied beibehalten, den des dritten aber erheblich vermindert, ergibt sich ein Resultat, ähnlich dem von BRINKMAN und VAN RIJ erhaltenen und durch Tab. 1 veranschaulichten.[2]

Nehmen wir dagegen an, dass der Koeffizient des dritten Berichtigungsgliedes bis zum Werte Null erhöht wird, so bewirkt eine solche Abänderung der Gleichung (2) eine Zunahme ihrer systematischen Abweichung und somit auch eine Verschlechterung derselben. In Anbetracht der vorher nachgewiesenen Tatsache, dass das genannte Berichtigungsglied inner-

---

MATHIAS u. H. KAMERLINGH ONNES, Compt. rend. *151*, p. 213, 474, 1910; Proc. Amst. *13* II, p. 955, 1910—11, haben für Sauerstoff den »geraden Durchmesser» von L. CAILLETET u. E. MATHIAS, Compt. rend. *102*, p. 1202, 1886; *104*, p. 1563, 1887; Journ. de Phys. (2) *5*, p. 549, 1886; *6*, p. 414, 1887, bestimmt und daraus »the undisturbed critical density» dieses Gases abgeleitet. Unter Anwendung dieses Resultats und der Dichtigkeit 0,001429 von Sauerstoff im Normalzustande (mittleren Wertes aus den phys.-chem. Tab. von LANDOLT—BÖRNSTEIN—ROTH, 4. Aufl., p. 150, Leipzig 1912) ergibt sich für das kritische Volumen des Sauerstoffs $v_k = 0{,}003324$. Das kleinste Volumen bei 0° und 15°,65 C. in Tab. 6 und 7 (für welches die systematische positive Abweichung, nach Tab. 3, sicher auftritt) ist etwas kleiner als dieses v_k.

[1] Offenbar kann dasselbe Ziel auch unter Annahme einer Erhöhung von einzelnen der Koeffizienten erreicht werden, wenn nur die Einwirkung derselben durch eine genügend grosse Erniederung von einem oder beiden der übrigen überkompensiert wird (vgl. das unten Gesagte).

[2] Der VAN DER WAALS'sche Wert $17:32 = 0{,}531250$ für den Koeffizienten des zweiten Berichtigungsgliedes (vgl. p. 3, Fussn. 2) entspricht einer erheblichen Erhöhung des Wertes 0,375 in (2) und muss also wahrscheinlich eine Verminderung der Gültigkeit der Gleichung herbeiführen. In der Tat sagt auch J. D. VAN DER WAALS, Weiteres zur Zustandsgl., p. 38, Leipzig 1913: »Jedenfalls habe ich schon schliessen können, dass α (der betrachtete Koeffizient) $= 17:32$ viel zu hoch war».

halb des Gültigkeitsbereiches von (2) einen verhältnismässig geringen Einfluss auf den durch die Gleichung dargestellten Druck ausübt, kann jedoch diese Verschlechterung kaum bedeutend sein. Setzt man zudem auch für das zweite Berichtigungsglied, welches nach Tab. 7 eine beträchtliche Einwirkung auf den Druck hat, den Koeffizienten gleich Null, so verursacht diese Verminderung seines vorigen Wertes eine Abnahme der systematischen Abweichung, welche die erwähnte Zunahme bei weitem übertrifft. Bei gleichzeitiger Vernachlässigung der zwei letzten Berichtigungsglieder im kinetischen Drucke von (2) ergibt sich nun aber daraus die unberichtigte VAN DER WAALS'sche Zustandsgleichung (3) wieder. In der Tat ist also nicht ausgeschlossen, dass diese Gleichung bei Prüfung an den AMAGAT'schen Sauerstoffisothermen einen grösseren Gültigkeitsbereich als ihre unter Hinzuziehung der Quasiverkleinerung der Moleküle abgeleitete Berichtigung (2) erweist.

§ 5. Prüfung der unberichtigten VAN DER WAALS'schen Zustandsgleichung an den AMAGAT'schen Sauerstoffisothermen.

Anlässlich des am Ende von § 4 Gesagten wurde auch die ursprüngliche VAN DER WAALS'sche Zustandsgleichung (3) auf die AMAGAT'schen Sauerstoffisothermen angewendet. Weil nun diese Gleichung von derselben Natur wie (2) ist, führte sich diese Untersuchung nach den in § 4 angegebenen Prinzipien und in derselben Weise wie die Prüfung von (2) durch. In Übereinstimmung mit (6) wurde hierbei gesetzt

$$\sum \left[p - \frac{RT}{v} : \left[1 - \frac{b}{v} \right] + \frac{a}{v^2} \right]^2 \frac{1}{p^2} = \text{Min.}$$

und nach dem Beispiel von (7) zunächst eingeführt

$$R = \frac{(1+a)(1-b)}{273}. \qquad (9)$$

Das so erhaltene Resultat findet sich unter der Rubrik »R

Tab. 8. *Prüfung der Zustandsgleichung (3) an den* AMAGAT*'schen, nach der Methode »des regards» bestimmten Sauerstoffisothermen.*

p	0° C.			15°,65 C.			99°,50 C.			199°,5 C.		
	$10^6 v$	δ für R nach		$10^6 v$	δ für R nach		$10^6 v$	δ für R nach		$10^6 v$	δ für R nach	
		(9)	(10)		(9)	(10)		(9)	(10)		(9)	(10)
1	1000000	0,0000	− 0,0013									
100	9265	− 0,512	− 0,512	10045	+ *0,024*	+ *0,022*	13750	+ 0,391	+ 0,378			
150	6090	− *0,033*	− *0,033*	6613	− *0,056*	− *0,056*	9213	+ *0,054*	+ *0,048*	12000	+ 0,480	+ 0,464
200	4570	+ *0,045*	+ *0,045*	4972	− *0,056*	− *0,055*	7000	+ *0,052*	+ *0,050*	9095	− *0,012*	− *0,019*
250	3726	− *0,017*	− *0,017*	4054	+ *0,149*	+ *0,150*	5696	+ *0,011*	+ *0,013*	7400	− *0,009*	− *0,011*
300	3208	− 0,343	− 0,344	3473	− *0,068*	− *0,069*	4843	− *0,123*	− *0,120*	6283	+ *0,032*	+ *0,034*
350	2869	− 0,738	− 0,741	3086	− 0,369	− 0,372	4257	− *0,041*	− *0,038*	5491	+ *0,014*	+ *0,018*
400	2629	− 1,443	− 1,447	2812	− 0,828	− 0,834	3830	+ *0,071*	+ *0,072*	4902	− *0,050*	− *0,046*
450				2611	− 1,284	− 1,292	3502	+ *0,006*	+ *0,002*	4453	− *0,026*	− *0,024*
500	2312	− 3,623	− 3,628	2454	− 2,026	− 2,038	3244	− 0,161	− 0,169	4100	+ *0,074*	+ *0,073*
550							3035	− 0,479	− 0,493	3809	− *0,035*	− *0,040*
600	2115	− 6,023	− 6,031	2228	− 3,786	− 3,805	2867	− 0,671	− 0,692	3570	− 0,123	− 0,133
650										3371	− 0,176	− 0,192
700										3202	− 0,244	− 0,267
800	1879	− 11,302	− 11,316	1957	− 8,187	− 8,220	2417	− 2,029	− 2,082	2929	− 0,520	− 0,560
950										2629	− 1,282	− 1,351
1000	1735	− 18,090	− 18,111	1798	− 13,143	− 13,191	2151	− 4,509	− 4,601			

Tab. 9. *Vergleichung von (3) mit von* AMAGAT *nach der Methode »des contacts électriques» bestimmten Sauerstoffisothermen.*

$p_{beob.}$	0° C.			15°,65 C.		
	$10^6 v_{beob.}$	δ für R nach		$10^6 v_{beob.}$	δ für R nach	
		(9)	(10)		(9)	(10)
1000	1736,0	— 17,826	— 17,846	1800,0	— 12.672	— 12,720
1200	1635,0	26 366	26,394	1689,0	19,179	19,245
1400	1557,0	37,658	37,696	1605,0	27,526	27,612
1600	1497,5	50,074	50,123	1540,0	37,076	37,186
1800	1448,5	65,302	65,366	1488,5	47,593	47,732
2000	1408,0	83,265	83,348	1444,0	61,127	61,304
2200	1373,5	105,22	105,33	1406,0	77,471	77,967
2400	1343,5	132,88	133,03	1374,0	96,263	96,553
2600	1316,5	170,16	170,36	1346,0	119,23	119,61
2800	1292,0	222,58	222,87	1319,5	151,65	152,16
2900	1280,0	260,10	260,47			
3000				1296,0	194,00	194,71
$10^6 a$		2016,73	2016,99		1969,98	1970,81
$10^6 b$		1194,27	1191,35		1190,13	1190,35
$10^6 R$		3666,01			3665,85	

nach (9)» in Tab. 8, 9 und 10, welche in derselben Weise aufgestellt sind wie die vorigen Tab. 3, 4 bzw. 5.[1]

Der in Tab. 8 geschätzte Gültigkeitsbereich von (3) bei 0° C. umfasst, wie der entsprechende von (2) in Tab. 3, nur drei Beobachtungen und erweist zudem einen ebenso grossen Wert von ε wie derselbe. Ferner gibt der verhältnismässig grosse zufällige Fehler δ bei den niederen Drucken für 15°,65 C., welcher in Tab. 3 wahrzunehmen ist, sich auch hier zu erkennen. In Übereinstimmung mit der Annahme bezüglich (2) müssen wir also auch für die Gleichung (3) schliessen, dass ihre in Tab. 8

[1] Die nach Tab. 3 bei Anwendung von (2) notwendige Ausschliessung der ersten Beobachtung bei 15°,65 C. aus dem vermuteten Gültigkeitsbereich der geprüften Gleichung liess sich, wie man aus Tab. 8 ersieht, hier vermeiden.

Tab. 10. *Aus der Prüfung in Tab. 8 erhaltene Werte von a, b und ε nebst dem R-Werte (9).*

t	$10^6 a$ für R nach		$10^6 b$ für R nach		ε für R nach		$10^6 R$ nach (9)
	(9)	(10)	(9)	(10)	(9)	(10)	
0	2016,73 ± 11,5	2016,99 ± 11,5	1194,27 ± 5,9	1194,35 ± 5,9	± 0,0584	± 0,0586	3666,01
15,65	1969,80 ± 14,5	1970,64 ± 14,4	1190,13 ± 6,8	1190,35 ± 6,8	± 0,1062	± 0,1064	3665,85
99,50	1711,02 ± 13,3	1716,78 ± 12,8	1186,13 ± 5,0	1187,31 ± 4,8	± 0,0744	± 0,0722	3664,92
199,5	1507,92 ± 12,1	1521,09 ± 12,1	1162,17 ± 3,9	1164,65 ± 3,9	± 0,0426	± 0,0433	3664,27
			Mittel: 1183,18	1184,17			

geschätzte Gültigkeit bei den genannten beiden Temperaturen etwas zu gross ist.[1]

Unter den in Tab. 10 angegebenen Werten von b decken sich die für die drei niederen Temperaturen geltenden innerhalb der Grenzen ihrer mittleren zufälligen Fehler, während der der höchsten Temperatur entsprechende etwas kleiner als dieselben ist. Ein b-Wert, welcher bei Temperaturerhöhung sich zwischen 0° und 100° konstant verhält und erst bei Erreichung dieser Temperatur eine (vielleicht beschleunigte) Abnahme erweist, kommt jedoch weniger wahrscheinlich vor, weshalb aus den betreffenden vier Ziffern ein einfaches Mittel genommen ist. Was es dagegen auf die a-Werte in Tab. 10 ankommt, so lässt sich offenbar eine Abnahme derselben mit wachsender Temperatur nicht verneinen. Aus einer graphischen Darstellung der hier vorkommenden Temperaturabhängkeit wurde als (berichtigter) Wert für 0° C. $a = 0{,}002019$ geschätzt. Unter Einführung desselben und des mittleren b-Wertes in Tab. 10[2] in (9) erhält man (angenahert) für denjenigen unveränderlichen Wert der Gaskonstante, welcher einer Anwendung der Zustandsgleichung (3) auf die AMAGAT'schen Sauerstoffisothermen entspricht,

$$R = 0{,}00366606 . \qquad (10)$$

Unter Ersatz des nach Tab. 10 mit wachsender Temperatur abnehmenden R-Wertes (9) durch diese Konstante ergeben sich aus einer aufs neue durchgeführten Rechnung die durch »R nach (10)» bezeichneten Ziffern in Tab. 8, 9 und 10. Aus den unter dieser Rubrik befindlichen a-Werten in Tab. 10 bekommt man graphisch für 0° C. $a = 0{,}002019$ (d. h. den vorigen Wert unverändert), welche Ziffer, zusammen mit dem in Tab. 10 für »R nach (10)» angegebenen mittleren b in (9) eingeführt, $R = 0{,}00366605$ oder (praktisch) den R-Wert (10) ergibt.

[1] In Anbetracht der Tatsache, dass der Gültigkeitsbereich für 15°,65 C. eine Beobachtung mehr umfasst bei (3) als bei (2), wird freilich für diese Temperatur die Unsicherheit der Schätzung der Gültigkeit nicht so gross bei jener als bei dieser Gleichung.

[2] Mit Rücksicht darauf, dass die für dieselbe Temperatur geltenden a- und b-Werte in Tab. 10 von einander abhängen (indem eine Erhöhung von a auch eine Erhöhung von b herbeiführt), ist jedoch nicht sicher, dass diese Werte von a und b einander völlig entsprechen. Jedenfalls kann aber hierdurch kein nennenswerter Fehler in die Rechnung eingeführt werden.

Ein Versuch, die dem konstanten R entsprechenden a-Werte durch die Formel

$$a = C_1 + \frac{C_2}{T}$$

auszudrücken, führt — unter Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate und unter Annahme desselben Gewichts für sämtliche Beobachtungen — zum Resultat:

$$C_1 = 0{,}0008418 \pm 0{,}0000265; \quad C_2 = 0{,}32347 \pm 0{,}008721; \quad \varepsilon' = \pm 0{,}0000108,$$

wo ε' die mittlere Abweichung zwischen beobachtetem und berechnetem a-Werte bedeutet. Für 0° C. erhält man aus der Formel mit diesen Konstantenwerten $a = 0{,}0020266$, also eine etwas grössere Ziffer als die obige, graphisch ermittelte.

Bei der in Tab. 9 vermittelst der Gleichung (3) durchgeführten Extrapolation auf Drucke oberhalb 1000 Atm. sind die a-Werte für 15°,6 C. die in Tab. 10 bei 15°,65 C. angegebenen, auf graphischem Wege für den vorhandenen kleinen Temperaturunterschied berichtigt.

Die oben studierte Temperaturabhängigkeit von a ist nicht so zu deuten, dass die Formel (3) tatsächlich nicht anwendbar ist bei den hier vorkommenden Zuständen des Gases, sondern lässt sich ungezwungen durch eine Abnahme der Stärke der anziehenden Molekularkräfte bei Temperaturerhöhung erklären.[1] Eine direkte Stütze der Anwendbarkeit von (3) inner-

[1] Wenn eine Temperaturabhängigkeit für a überhaupt angenommen oder nachgewiesen worden ist, so besteht sie stets (wenigstens bei einer Temperatur genügend hoch oberhalb der kritischen) in einer Abnahme mit wachsender Temperatur. Vgl. hierüber J. P. KUENEN, Die Zustandsgl., Die Wiss. *20*, p. 172—180, 190 ff., Braunschweig 1907; H. KAMERLINGH ONNES u. W. H. KEESOM, Die Zustandsgl., Enz. d. math. Wiss. *5* I, p. 785 ff., Leipzig 1912; E. JELLINEK, Lehrb. d. phys. Chem. *2*, p. 124, Stuttgart 1915. Vgl. auch J. D. VAN LAAR, Arch. Teyler (2) *7* III, p. 218, 1901; LORD RALEIGH, Phil. Mag. (6) *9*, p. 500, 1905; M. REINGANUM, Ann. d. Phys. (4) *18*, p. 1018, 1905; D. BERTHELOT, Trav. et. Mém. du Bur. Int. des Poids et Mesures *13*, p. 45, 74, 1907; Compt. rend. *144*, p. 194, 1907; H. v. JÜPTNER, Zeitschr. f. phys. Chem. *73*, p. 353 ff., 1910; G. VOGEL, Zeitschr. f. phys. Chem. *73*, p. 461, 1910; H. TANNER, Diss., p. 21, Basel 1912; J. DE BOISSOUDY, Compt. rend. *155*, p. 106, 1912; W. H. KEESOM, Proc. Amst. *15* I, p. 264, 272, 419 ff., 430, Fussn.

halb des vorliegenden Zustandsbereiches bildet übrigens die wahrscheinliche Temperaturkonstanz von b.

Für die zwei Beobachtungen beiderseits der Grenze höchsten Druckes des Gültigkeitsbereiches in Tab. 8 sind in Tab. 11 die vorhandenen beiden Glieder der Reihe in $b:v$ im kinetischen Drucke von (3) nebst ihrer Summe angegeben. Auch findet sich dort die prozentische Erhöhung (δ') des Druckes (3), welche erhalten wird, wenn das zweite der genannten Glieder (das Berichtigungsglied) vernachlässigt wird.[1] Die angegebenen Ziffern gelten für die Rechnung mit R nach (10).

Tab. 11. *Die beiden Glieder der Reihe im kinetischen Drucke von (3) nebst ihrer Summe am Ende des Gültigkeitsbereiches in Tab. 8 für R nach (10). Prozentischer Zuwachs (δ') des Druckes (3) bei Vernachlässigung des zweiten Gliedes.*

t	p	$10^6 v$	$1 - \frac{b}{v}$		δ'
0	250	3726	$1 - 0{,}320544$	$= 0{,}679456$	$- 50{,}679$
	300	3208	$1 - 0{,}372302$	$= 0{,}627698$	$- 61{,}469$
15,65	300	3473	$1 - 0{,}342745$	$= 0{,}657255$	$- 52{,}928$
	350	3086	$1 - 0{,}385727$	$= 0{,}614273$	$- 61{,}293$
99,50	450	3502	$1 - 0{,}339039$	$= 0{,}660961$	$- 44{,}451$
	500	3244	$1 - 0{,}366003$	$= 0{,}633997$	$- 48{,}522$
199,5	550	3809	$1 - 0{,}305762$	$= 0{,}694238$	$- 36{,}402$
	600	3570	$1 - 0{,}326232$	$= 0{,}673768$	$- 39{,}104$

3, 1912; *18* I, p. 641 ff., 868, 869, 1915; *18* II, p. 1569 ff., 1916 [vgl. M. Reinganum, Ann. d. Phys. (4) *38*, p. 657, 1912]; A. Leduc, Compt. rend. *161*, p. 100, 1915; Ann. de Phys. (9) *5*, p. 198, 1916; F. A. Schulze, Ann. d. Phys. (4) *49*, p. 574, 1916; E. Ariès, Compt. rend. *163*, p. 963, 1916; *164*, p. 134, 1917. Vgl. ferner R. D. Kleeman, Proc. Cambr *16*, p. 663, 1910—12.

[1] Bei 0° und 15°,65 C. in Tab. 11 dürfte der Wert der Volumina zu klein und also der absolute Betrag des Berichtigungsgliedes der Reihen sowohl als der von δ' zu hoch geschätzt sein, indem für diese Temperaturen der Gültigkeitsbereich von (3) wahrscheinlich mehr beschränkt ist als Tab. 8 angibt (vgl. das p. 26 u. 28 Gesagte).

Der absolute Betrag des Berichtigungsgliedes sowohl als der von δ' in Tab. 11 sind so gross, dass man annehmen muss, dass die vernachlässigten Glieder der genannten (unendlichen) Reihe eine beträchtliche Summe haben und eine bedeutende Einwirkung auf den Druck (3) ausüben. In der Tat dürfte auch jener systematische Fehler δ, welcher am Ende des Gültigkeitsbereiches in Tab. 8 sich zu erkennen gibt, gerade auf dieser mathematischen Unvollkommenheit der Zustandsgleichung (3) beruhen. Freilich hat nun derselbe negatives Zeichen und könnte bis dahin durch die in § 4 (p. 22) erwähnten Erscheinungen erklärt werden;[1] wie man aus Tab. 9 ersieht, erreicht aber, bei allmählicher Abnahme des Volumens oder Zunahme des Druckes, der negative Fehler schliesslich einen ausserordentlich grossen absoluten Betrag, nämlich 1,9 und 2,6 mal den beobachteten Druck selbst für 15°,6 C. und 3000 Atm. bzw. 0° C. und 2900 Atm., weshalb eine solche Annahme nicht recht wahrscheinlich wird.

Beim Vergleich der Resultate, welche unter Anwendung der beiden Zustandsgleichungen (2) und (3) auf die AMAGAT'schen Sauerstoffisothermen erhalten sind, findet man zunächst aus Tab. 5 und 10, dass die sich aus (3) ergebenden Werte von b sowohl als die von a (im vorkommenden Temperaturbereich) bedeutend kleiner sind als die entsprechenden, für (2) geltenden. Beim Vergleich der Tab. 3 und 8 geht ferner hervor, dass für die beiden höheren Temperaturen jene Gleichung bis zu 100—150 Atm. grösseren Druck gilt als diese, während für die niederen Temperaturen die Gültigkeit von beiden Gleichungen als ungefähr ebenso gut bezeichnet werden kann.[2] Durchschnittlich hat also (3) wirklich einen nicht unbedeutend grösseren Gültigkeitsbereich als (2), welches Resultat am Ende von § 4 als möglich vorhergesagt wurde.

Die systematische Abweichung δ für grössere Drucke bekommt innerhalb des vorkommenden Beobachtungsbereiches der beiden höheren Isothermen keinen so grossen absoluten Betrag

[1] Für die drei niederen Temperaturen in Tab. 11 ist die zweite (kleinste) Volumenangabe kleiner als das kritische Volumen des Sauerstoffs. Vgl. p. 22, Fussn. 4.

[2] Der Gültigkeitsbereich von (3) bei 15°,65 C. umfasst freilich auch die Beobachtung bei 100 Atm., welche aus dem entsprechenden Gültigkeitsbereich von (2) ausgeschlossen ist. — Bezüglich des Umstandes, dass das ε bei 99°,50 viel kleiner ist für (2) als für (3), so ist demselben kein grösseres Gewicht beizulegen (vgl. das p. 13 Gesagte).

bei (3) als bei (2). Für die übrigen Isothermen wird der Verlauf dieser Abweichung, von dem Vorzeichen abgesehen, für beide Formeln im grossen und ganzen ähnlich bis der Druck 1000 Atm. erreicht ist; von da ab wächst aber, wie man aus Tab. 4 und 9 findet, der absolute Betrag derselben bei (3) verhältnismässig schnell bis zu dem oben erwähnten, sowohl verhältnismässig als absolut sehr hohen Endwert bei 2900—3000 Atm.

Die grosse negative Abweichung für hohe Drucke bei (3) wird bei (2) durch die Einwirkung des zweiten Berichtigungsgliedes im kinetischen Drucke vermieden. Dies Glied ist aber in der Tat gar zu gross und bewirkt nur einen Austausch der negativen Abweichung gegen eine positive, welche bei den höheren Isothermen sogar imstande ist, den vorigen Gültigkeitsbereich nicht unbedeutend zu beschränken. Einer zu grossen Zunahme der neuen positiven Abweichung bei weiterer Volumenverminderung stellt sich indes der gleichzeitig wachsende Einfluss des dritten Berichtigungsgliedes im kinetischen Drucke von (2) entgegen. Offenbar ist nun aber eine solche Tatsache nicht als ein Beweis für die Richtigkeit des Koeffizienten gerade bei diesem Berichtigungsgliede zu deuten. Nimmt man vielmehr, nach dem oben Gesagten, an, dass der Koeffizient des zweiten Berichtigungsgliedes unrichtig ist, so muss auch angenommen werden, dass der Koeffizient des dritten und sogar der Koeffizient (1) des ersten Berichtigungsgliedes[1] fehlerhaft sind.

[1] Die durchgeführte Prüfung der Zustandsgleichung (3) kann natürlich aber keinen Aufschluss über die Richtigkeit oder Unrichtigkeit dieses Koeffizienten ergeben. — Anfänglich hielt J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität 1. Aufl., p. 43, Leipzig 1881; 2. Aufl. *1*, p. 42, Leipzig 1899; vgl. Nobelvortrag, p. 2, 3, Stockholm 1910; p. 6, Leipzig 1899, »die Differenz des äusseren Volumens und des Volumens der Moleküle für den der Bewegung zuzugestehenden Raum». G. A. HIRN, Théorie méc. de la chaleur 2. Aufl., *1*, p. 193, Paris 1865; 3. Aufl., *2*, p. 211, Paris 1876; Ann. chim. phys. (4) *11*, p. 47 ff., 1867, der erste, welcher eine der VAN DER WAALS'schen Zustandsgleichung ähnliche (freilich nicht kinetisch abgeleitete) Gleichung angab, machte dieselbe Voraussetzung, indem die Volumenberichtigung (ψ) dieser Gleichung dem »Volumen der Atome» gleich sein würde. In letzter Zeit findet J. J. VAN LAAR, Proc. Amst. 17 II, p. 878, 1914—15; vgl. *17* I, p. 464, 465, 1914, in Übereinstimmung mit dieser alten Auffassung, »it probable that b [in der Gleichung (3)] must, indeed, be identified in all cases with the real molecular volume m, at most increased by a certain influence sphere». — Eine solche Annahme entspricht nun aber einer Abänderung des Koeffizienten des ersten Berichtigungsgliedes im kinetischen Drucke (2) vom Werte — 1 bis — 0,25 d. h. einer wesentlichen Erhöhung desselben. Zur Kompensa-

Denn nach § 1 fussen sämtliche Koeffizienten auf dieselbe theoretische Grundlage — die klassische kinetische Gastheorie, mit deren Hilfe sie von BOLTZMANN (und anderen Autoren vor und nach ihm)[1] abgeleitet sind.

§ 6. Zusammenfassung.

1. In der für die Quasiverkleinerung der Moleküle berichtigten VAN DER WAALS'schen Zustandsgleichung kommt als Berichtigungsfaktor des Volumens im kinetischen Drucke eine unendliche Reihe in $b:v$ vor, welche von BOLTZMANN (und anderen Forschern) nur in der Annäherung $1 - b:v + 0{,}375\,(b:v)^2 - 0{,}0369\,(b:v)^3$ berechnet ist. Dieser mathematischen Unvollkommenheit der Gleichung zufolge kann sie offenbar nicht für beliebig kleine Volumina gelten. In Anbetracht der von REINGANUM und der von v. SMOLUCHOWSKI studierten Schwarmbildung der Moleküle ist sie anderseits nur bei Volumina unterhalb eines gewissen Grenzwertes, der jedoch mit der Temperatur zunimmt, anwendbar.

2. Es wurde eine Prüfung der genannten Zustandsgleichung an den nach der Methode »des regards» bestimmten AMAGAT'schen Sauerstoffisothermen, welche sich von 100—150 bis 950—1000 Atm. erstrecken und den Temperaturbereich 0°—200° C. umfassen, in der Weise ausgeführt, dass der Prüfungsbereich an den Anfang der Isothermen — bei den niederen Drucken — verlegt und nur auf so viele Beobachtungen bei wachsendem Druck ausgedehnt wurde, dass die Abweichung δ innerhalb desselben sich stets als ein zufälliger Beobachtungsfehler

---

ion der dadurch bewirkten Erniederung des Druckes (2) muss dann der Koeffizient des zweiten Berichtigungsgliedes erheblich vermindert werden (vgl. p. 23, Fussn. 1), sicherlich bis der vorige positive Wert (0,375) durch einen negativen ersetzt ist. Solchenfalls wird jedoch — wenigstens bei grossen Volumina — die Quasiverkleinerung der Moleküle durch eine *Quasivergrösserung* derselben ersetzt. Hervorzuheben ist übrigens, dass der Wert der Volumenberichtigung der Zustandsgleichung bei unendlich hohem Druck nicht kleiner als $3\,b:2\,\sqrt{2}\,\pi = 0{,}33762\,b$ (einer möglichst dichten Lagerung der harten, sphärischen Moleküle entsprechend) sein kann. Unter Annahme des genannten grossen Wertes des Koeffizienten des ersten Berichtigungsgliedes ergibt sich also auch durchschnittlich für den ganzen Volumenbereich eine solche Quasivergrösserung. (Bezüglich der VAN LAAR'schen Ansicht über die Quasiverkleinerung der Moleküle vgl. p. 5.)

[1] Vgl. p. 3, Fussn. 3.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 5. N:o 28.

On the model of a triatomic hydrogen molecule.

By

N. BOHR.

Communicated by IVAR FREDHOLM and H. v. EULER.

Introduction.

According to the theory of atomic structure proposed by Sir ERNEST RUTHERFORD, in order to account for the phenomena of scattering of α-rays, the atom of an element consists of a central positively charged nucleus surrounded by a cluster of electrons. The nucleus is assumed to possess a mass very large compared with that of the electrons and to have linear dimensions, which are very small compared with the distances apart of the electrons in the surrounding cluster. When it is attempted on this view about the structure of the atom to account for the characteristic physical and chemical properties of the elements, we meet, however, with insuperable difficulties if the problem is treated on the basis of the ordinary theory of electrodynamics. In fact, as seen at once, this theory offers no means which allow us to discriminate between the infinite continuous multitude of possible configurations and motions of the electrons, and does therefore not offer any possibility of an interpretation of the inherent stability, which on account of the characteristic well defined properties of the elements naturally must be ascribed

to the actual configurations and motions of the particles in the atoms. Moreover, it will be seen that the difficulties involved in an explanation of this stability, with which we meet if the considerations are based on the ordinary theory of electrodynamics, will appear in a still more striking light if regard is taken to the continuous emission of energy radiation, which according to this theory takes place from a system containing electrified particles in motion. In an attempt to account for the general physical and chemical properties of the elements on the basis of RUTHERFORD's theory, it is therefore necessary to introduce assumptions as regards the mechanism of radiation, which involve a radical departure from the ordinary theory of electrodynamics. Such an attempt has been made by the writer who, starting from the fundamental ideas introduced by PLANCK in his well known theory of temperature radiation, has tried to develop a theory of the constitution of atoms and molecules, which rests on the assumptions: that an atomic system can exist, without emitting energy radiation, in a certain series of states corresponding to a discontinuous series of values for its energy; and that any process of emission and absorption of radiation by the system is connected with a complete transition between two of these «stationary» states. Further it was assumed, that the radiation corresponding to such a process is unifrequentic, and that its frequency is directly determined from the difference in the energy of the system in the two stationary states, involved in the transition, by means of a relation which is analogous to the relation which, according to PLANCK's original theory, holds between the possible values of the energy of a linear harmonic vibrator and its frequency. On the basis of these assumptions it was found possible in the first place to obtain a simple interpretation of the well known law, governing the frequency of the lines of the series spectrum of hydrogen, by assuming that the neutral atom of this element, as it should be expected from RUTHERFORD's theory, consists simply of a nucleus and a single electron.[1] Next it was attempt-

[1] See N. BOHR, Phil. Mag. XXVI, pp. 1, 476, 857 (1913). This theory has been further extended by the work in recent years of SOMMERFELD, EPSTEIN, SCHWARZSCHILD and others, which authors by developing methods of fixing stationary states of atomic systems have shown how it is possible to account for the inherent fine structure of the hydrogen lines and for the characteristic effects on these lines, which appear if the atoms are exposed to

ed to utilize the evidence about the stationary states of the hydrogen atom and about the motion of the electron in these states, obtained from this interpretation of the hydrogen spectrum, as a fundament for a general theory for the constitution of atoms and molecules. This theory was based on the following assumption about the configuration and stability of the «normal» state of an atomic system, by which is understood that state among the ensemble of stationary states of the system, for which the total energy possesses the smallest value, and in which the system must therefore be expected to be able to exist permanently in the absence of external agencies:

In an atomic system for which there exist configurations of mechanical equilibrium in which the nuclei are at rest and the electrons move in circular orbits, such a configuration may be taken to represent the normal state of the system if it satisfies the conditions,

I) that the angular momentum of every electron round the centre of its orbit is equal to $h/2\pi$, where h is PANCK's constant,

II) that the total energy of the system is less than the sum of the kinetic energy and the mutual potential energy of the particles in any neighbouring configuration, in which the nuclei are at rest and the electrons move in circular orbits satisfying the same condition of the angular momentum, and in which the relative position of the particles remains unaltered during the motion.

Although at present any attempt to develop a detailed theory of the constitutions of the atoms and molecules of the elements and their combinations must of course be of an utmost tentative and preliminary character, it was nevertheless tried to show in the paper cited that in case of the lightest elements, where the atoms contain only few particles, the above assumption afforded a basis of an explanation of certain features of the physical and chemical properties of the corresponding substances. Especially it was found possible to obtain a simple

---

external electric or magnetic forces. For a detailed discussion of the principles underlying the application of the quantum theory to the problem of line-spectra and an account of the results hitherto obtained the reader may be referred to a paper by the writer in Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter (8:de Række, IV, 1, 1918—19) which will be published in four parts, of which the first two, dealing with the general theory and its application to the hydrogen spectrum, have appeared at present.

explanation of the characteristic tendency of hydrogen atoms, in contrast to helium atoms, to combine into diatomic molecules, and it was attempted to show how the reality of the model of such a hydrogen molecule was supported by direct experimental evidence as regards the thermal and optical properties of hydrogen gas.[1]

Now the object of the present paper is to show that on the basis of the assumption in question, we shall expect the existence also of a configuration of hydrogen nuclei and electrons, which may represent the model of a hydrogen molecule containing three atoms, which, although in chemical sense it would not show the same degree of stability as the ordinary diatomic molecule, should still possess the possibility of a permanent existence if undisturbed by external agencies. This model may therefore possibly correspond to the molecule of a new modification of hydrogen, for the appearance of which under suitable conditions interesting evidence has been brought forward by Sir J. J. THOMSON[2] by his well known experiments on positive rays, and especially by DUANE and WENDT[3] who in some recent experiments, in which hydrogen gas was exposed to an intensive bombardment of α-rays, have observed the formation of a reactive modification of hydrogen, which in several respects showed analogy with the formation of ozon by electric discharges in oxygen. Before proceeding to the detailed discussion of the model under consideration it may be useful, however, briefly to summarise certain of the calculations, concerning the constitution of the hydrogen atom and of the diatomic hydrogen molecule, given in the paper cited on page 2.

§ 1. The hydrogen atom.

As pointed out in the paper referred to, the discussion of configurations of atomic systems satisfying the conditions I and II is much facilitated by the simple mechanical theorem: that, for

[1] A closer discussion of these problems and especially of the support, which the assumptions, underlying the theory of atomic constitution under consideration, have obtained from the recent development of the quantum theory, will be given in Part IV of the paper mentioned in the above note.

[2] See J. J. THOMSON, Rays of positive electricity, London, 1913.

[3] W. DUANE and G. L. WENDT, Phys. Rev. X, p. 116 (1917).

any system consisting of a number of particles, which attract or repell each other according to COULOMB's law, and of which each is either at rest or moves in a circular orbit with a constant velocity small compared with the velocity of light, the total kinetic energy will be equal to the work required to remove all the particles to infinite distances apart from each other.

Consider now an atomic system in which the nuclei are at rest and the electrons move in circular orbits, and let for one of the electrons the radius of its orbit be denoted by a and its velocity, which is supposed to be small compared with the velocity of light, by v. Let next the combined force acting on this electron due to the other particles of the system, and which obviously must have the same direction as the radius vector from the centre of the orbit to the instantaneous position of the electron, be denoted by $F\frac{e^2}{a^2}$, where e is the charge of the electron and F a quantity depending on the configuration of the system. The ordinary condition of mechanical equilibrium gives then

$$m\frac{v^2}{a} = F\frac{e^2}{a^2},$$

where m is the mass of the electron. Next we get from the condition I of the universal constancy of the angular momentum of the electrons in the normal state

$$mva = \frac{h}{2\pi},$$

which gives, together with the above relation,

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m} F^{-1} \quad \text{and} \quad v = \frac{2\pi e^2}{h} F. \tag{1}$$

According to the above theorem we get thus for the total amount of work required to remove all the particles of the system to infinite distances apart from each other

$$W = \Sigma \frac{1}{2} m v^2 = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2} \Sigma F^2, \qquad (2)$$

where the summation is to be extended over all the electrons.

In order to examine the stability of a given configuration by means of condition II, it will in general be necessary to consider the change in the energy of the system, due to arbitrary small variations in the orbits of the electrons as well as of the positions of the nuclei. Examples, which show how the corresponding calculations may be performed in simple cases, have been given in the paper cited, and a more systematic treatment of the problem will be given in the paper mentioned at the end of § 3. We shall not, however, enter on these rather lengthy calculations, the more so because the detailed examination of the variation of the energy for arbitrary small displacements of the particles in many cases may be replaced by a simple comparison of the values of the total energy of the system corresponding to a few configurations of mechanical equilibrium.

After these preliminary remarks let us now consider the normal state of the neutral hydrogen atom, which as mentioned above consists simply of a nucleus and a single electron. Considering the mass of the nucleus as infinite compared with that of the electron, and assuming that the nucleus is at rest while the electron moves in a circular orbit of radius a, we get from (1) and (2), since $F = 1$,

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m} = 0{,}53 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

and (3)

$$W = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2} = 2{,}15 \cdot 10^{-11} \text{ erg}.$$

It will be seen that this value of a is of the same order of magnitude as the values for the linear dimensions of atoms and molecules determined from the kinetic theory of gases. Further the value of W is of the same order as the work required to separate the electrified particles of such systems and measured in experiments on the minimum voltage necessary to produce ionisation in gases; in fact the value of W given by (3) corresponds to the energy acquired by an electron which falls

through a potential difference of $13{,}5$ Volts. For the moment, however, we shall not enter more closely on this approximative conformity, because the experimental evidence available for hydrogen atoms is very scarce. For the sake of brevity we shall in the following denote the values for a and W, given by the expressions (3), by a_0 and W_0.

Before proceeding to the discussion of systems containing more than one hydrogen nucleus, it will still be of interest for the following to mention certain possible configurations, formed by a hydrogen nucleus and more than one electron, which may represent negatively charged hydrogen atoms. Thus, for a configuration in which two electrons move at opposite position in the same circular orbit round a nucleus of unit charge, we get from (1) and (2), since $F = 1 - \frac{1}{2^2} = \frac{3}{4}$, for the radius and the energy in the normal state

$$a = \frac{4}{3} a_0 = 1{,}33\, a_0 \quad \text{and} \quad W = 2 \left(\frac{3}{4}\right)^2 W_0 = 1{,}13\, W_0. \qquad (4)$$

Since, as easily shown, the configuration in question satisfies the condition of stability expressed by condition II, and further the value of W given by (4) is larger than W_0, we shall according to the theory expect that the neutral atom will possess a tendency to bind an additional electron and form a negative ion corresponding to a model of the type under consideration, which in the absence of external disturbances can exist permanently. This model may therefore represent the negatively charged hydrogen ion observed in experiments on positive rays. Next, for a system consisting of three electrons which move at equal angular intervals in the same circular orbit round a hydrogen nucleus, we get $F = 1 - 2 \left(4 \sin \frac{\pi}{3}\right)^{-1} = 1 - \frac{1}{\sqrt{3}} =$ $= 0{,}433,$ which would give, by use of (1) and (2), for the normal state corresponding to such a configuration

$$a = 2{,}31\, a_0 \quad \text{and} \quad W = 0{,}56\, W_0. \qquad (5)$$

Since in this case, in contrast to the former, the value of W is smaller than W_0, we shall on the theory expect that the hydro-

gen atom will not be able to bind two additional electrons without the supply of energy from external sources and that consequently, although the configuration in question satisfies condition II, the formation of hydrogen atom-ions of a double negative charge will under usual conditions possess a very little probability.

§ 2. The diatomic hydrogen molecule.

When we consider systems containing more than one hydrogen nucleus we find, as pointed out in the paper cited, that there exists a configuration of two nuclei and two electrons which presents itself naturally as the model of an ordinary diatomic hydrogen molecule. In this configuration the electrons move in the same circular orbit at opposite points of the circumference, while the nuclei are at rest and situated on the axis of the orbit of the electrons at equal distances from its plane (see fig. 1).

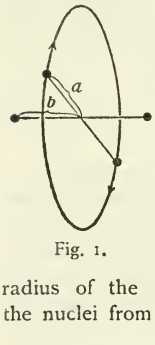


Fig. 1.

The relative dimensions of this system are easily obtained from the condition, that the mutual repulsion of the nuclei shall be balanced by the combined attractions exerted on these particles by the electrons. Denoting the radius of the orbit of the electrons by a and the distance of the nuclei from the plane of this orbit by b, this condition gives

$$\frac{e^2}{4b^2} = 2\,\frac{e^2 b}{(a^2+b^2)^{\frac{3}{2}}}$$

which gives again

$$b = a\,\frac{1}{\sqrt{3}} = 0{,}577\,a\,.$$

The absolute dimensions of the system in the normal state are next obtained by observing that

$$F = a^2\left(\frac{2a}{(a^2+b^2)^{\frac{3}{2}}} - \frac{1}{4a^2}\right) = \frac{1}{4}\left(3\sqrt{3}-1\right) = 1{,}049.$$

For the radius of the orbit in the normal state and for the value of W in this state we get thus from (1) and (2)

$$a = 0{,}95\, a_0 \quad \text{and} \quad W = 2{,}20\, W_0. \tag{6}$$

Since the configuration in question can be shown to satisfy condition II, and since the value of W given by (6) is greater than $2\,W_0$, we see that the theory offers a direct explanation of the well known fact, that hydrogen atoms combine into molecules under production of heat. Moreover, it was shown that the value, calculated from (3) and (6), for the work gained during a combination of two atoms to form a molecule is of the same order of magnitude as that deduced from the heat of combination of hydrogen atoms, estimated from experiments on dissociation of hydrogen at high temperatures.[1] As regards the mechanism of combination of two hydrogen atoms to form a molecule, it may still be of interest to mention that, as discussed more closely in the paper cited, it is possible by means of a simple process, in which the nuclei of the two atoms are made to approach each other slowly, to transform the motion of the electrons in the two separate atoms in a continuous way into the motion corresponding to the molecule where the two electrons move in the same orbit. This result would seem to offer an explanation of the readiness with which the process of combination of hydrogen atoms into molecules takes place.

For the sake of comparison with the considerations in the following section, it may at this place be remarked that, besides by the combination of two neutral atoms, a hydrogen molecule may also be formed by the interaction of a positively and a negatively charged atom; i. e. of a free nucleus and a nucleus which has bound two electrons. In fact, two such systems will exert an attraction on each other which is great compared with the forces between two neutral atoms, and the total amount of work gained by the process of combination of the two ions will also, as seen from (4) and (6), be several times larger than that gained by the combination of two neutral atoms.

As regards the question of possible configurations of systems containing two hydrogen nuclei and a number of electrons

[1] Comp. I. Langmuir, Phil. Mag. XXVII, p. 188 (1914), and Journ. Am. Chem. Soc. XXXVII, p. 417 (1915).

which differ from two, it can be shown in the first place, as mentioned in the previous paper, that a system consisting of two nuclei and one electron does not possess a configuration of mechanical equilibrium which satisfies condition II, and in which the nuclei are at rest at a finite distance from each other while the electron moves in a circular orbit. The present theory would therefore indicate that the removal of one of the electrons from the neutral hydrogen molecule will result in the breaking up of the remaining system in a neutral atom and a free positive nucleus. As pointed out in the former paper this assumption is not necessarily at variance with the observation of positively charged hydrogen molecules in experiments on positive rays; thus the ions observed in these experiments may not represent configurations capable of a permanent existence and which may be formed by a process accompanied by emission of energy, but the appearance of such ions may rather be due to a temporary delay in the breaking up of configurations brought about if one of the electrons is suddenly removed by the impact of a swiftly moving particle. On this view we should expect that the minimum energy necessary to ionize the hydrogen molecule may be obtained by subtracting the value for W given by (3) from that given by (6), and we should consequently expect that the ionization potential was equal to $1{,}2 \,.\, 13{,}5 = 16{,}2$ volts. This value of the ionization potential is considerably higher than that generally recorded, but it would seem to obtain an interesting support by recent experiments by DAVIS and GOUCHER,[1] who find that the ionization produced by impact of electrons on hydrogen gas shows a sudden rise corresponding to a fall of potential of about 15,8 volts.

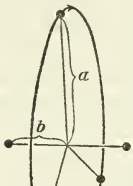


Fig. 2.

On the other hand it is possible of two hydrogen nuclei and three electrons to form a configuration which satisfies the condition of stability expressed by condition II. In this con-

[1] B. DAVIS and F. S. GOUCHER, Phys. Rev. X, p. 101 (1917). A detailed discussion of the results obtained by these experiments, and by the numerous other investigations on ionization of gases published in recent years, will, as regards their bearing on the quantum theory of spectra, be given in Part III of the paper referred to in the note on page 2.

figuration the three electrons rotate at equal angular intervals in a common circular orbit, while the two nuclei, as in the model of the neutral hydrogen molecule, are placed on the axis of this orbit at equal distances apart from its plane (see fig. 2). Denoting again the radius of the orbit of the electrons by a and the distance of the nuclei from the plane of this orbit by b, we get from the condition of equilibrium of the nuclei

$$\frac{e^2}{4b^2} = 3\frac{e^2 b}{(a^2+b^2)^{\frac{3}{2}}},$$

which gives

$$b = a\left(12^{\frac{2}{3}} - 1\right)^{-\frac{1}{2}} = 0{,}486\, a.$$

For F we get next

$$F = a^2\left\{\frac{2a}{(a^2+b^2)^{\frac{3}{2}}} - 2\frac{1}{4\sin^2\frac{\pi}{3}}\right\} = \frac{1}{6}\left(\frac{a}{b}\right)^3 - \frac{1}{V3} = 0{,}879,$$

which gives, by use of (1) and (2), for the radius of the orbit of the electrons and the energy of the system in the normal state

$$a = 1{,}14\, a_0 \quad \text{and} \quad W = 2{,}32\, W_0. \tag{7}$$

Since this value for W is greater than that given by (6), we shall according to the theory expect that the neutral diatomic hydrogen molecule, just as the neutral hydrogen atom, will possess a tendency to bind an additional electron to form a negative ion, what is in conformity with the observations of negatively charged hydrogen molecules by Sir J. J. THOMSON in his experiments on positive rays.

For systems containing two nuclei and more than three electrons no configuration of mechanical equilibrium exists, which satisfies the condition of stability.

§ 3. The triatomic hydrogen molecule.

We now proceed to the discussion of the model of a triatomic hydrogen molecule mentioned in the introduction. This

system consists of three nuclei and three electrons, and it can easily be shown that there exists a configuration of mechanical equilibrium, in which the three electrons rotate at equal angular intervals in a common circular orbit while the three nuclei are placed on the axis of this orbit, one at the centre of the cercle and the two others at equal distances apart from this point (see fig. 3). Denoting the radius of the electrons by a and the distance of the outer nuclei from the plane of this orbit by b, we get from the condition, that the repulsions exerted on each of the outer nuclei by the two other nuclei shall be balanced by the combined attraction from the three electrons,

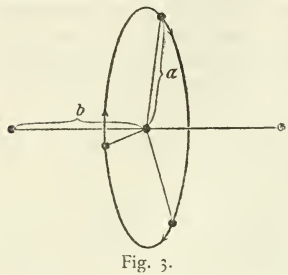


Fig. 3.

$$\frac{e^2}{b^2} + \frac{e^2}{4b^2} = 3\frac{e^2 b}{(a^2 + b^2)^{\frac{3}{2}}},$$

which gives

$$b = \left(\left(\frac{12}{5}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right)^{-\frac{1}{2}} a = 1{,}123\, a.$$

For F we get next

$$F = a^2\left\{\frac{1}{a^2} + 2\frac{a}{(a^2 + b^2)^{\frac{3}{2}}} - 2\frac{1}{4\sin\frac{\pi}{3}}\frac{1}{a^2}\right\} = 1{,}011.$$

Introducing this value for F in (1) and (2) we get for the radius of the orbit of the electrons and for the total energy of the system in the normal state

$$a = 0{,}99\, a_0 \quad \text{and} \quad W = 3{,}06\, W_0. \tag{8}$$

Since the configuration in question can be shown to satisfy the condition II, we shall on the theory expect that a

molecule of this type, which in the following for the sake of brevity will be denoted by H_3, may exist permanently in the absence of external disturbances. Since, however, the value of W given by (8) for H_3 is smaller than $\frac{3}{2}$ times the value of W given by (6) for the neutral diatomic molecule H_2, it will be seen that H_3 cannot be formed from hydrogen in the form of molecules H_2 without supply of energy from external sources. On the other hand it can be shown that in hydrogen gas, which is ionized by external agencies, molecules H_3 may be formed by means of successive processes each of which is accompanied by production of heat. Thus let us assume that the gas, as in the experiment of DUANE and WENDT mentioned in the introduction, is exposed to the action of α-rays. Due to the impact of the α-particles the molecules H_2 will be ionized, and according to the considerations in § 2 we may expect that the gas, besides neutral diatomic molecules, will contain neutral atoms as well as free nuclei and free electrons. Now in this mixture we shall expect that, due to the combination of neutral molecules H_2 with free electrons, there will be produced negatively charged molecules corresponding to the model represented by fig. 2, which process as mentioned in § 2 is accompanied by an emission of energy. Next there will obviously be a tendency for these negatively charged molecules to unite with free positive nuclei to form neutral triatomic molecules H_3. In fact, from the values of W given by (7) and (8) it will be seen that this process will be accompanied by the emission of a considerable amount of energy. Moreover, the process of combination in question may just as the process of combination of hydrogen atoms into diatomic molecules H_2 take place in a continuous way, if the free nucleus is slowly approached to the molecule ion in the direction of its axis. During this displacement the orbit of the electrons will be gradually transferred from its original position, symmetrical with respect to the nuclei of the ion, to its final position in which its plane contains that one of these nuclei which is nearest to the third nucleus which was orginally free.

The chemical activity of the new modification of hydrogen, examined by DUANE and WENDT, is on the present theory naturally explained by the fact that, although a configuration as that represented by fig. 3 is stable for infinitely small

displacements of the type considered in condition II, a very small external action will, as a closer calculation learns, be sufficient to cause a breaking up of a molecule H_3 into a molecule H_2 and a free atom. This is already indicated by the circumstance, that a considerable amount of heat will be liberated by this process; thus we see from (3), (6) and (7) that the difference in the values of W before and after the process will be equal to $(2{,}20 + 1{,}00 - 3{,}06)\ W_0 = 0{,}14\ W_0$ or approximately equal to $\frac{2}{3}$ of the change in W corresponding to the combination of two free hydrogen atoms into a diatomic molecule H_2.

As regards possible configurations formed by three nuclei and a number of electrons different from three, it can be shown that for a system, containing three nuclei and two electrons, no configuration of mechanical equilibrium, in which the nuclei are at rest at finite distances from each other and the electrons move in circular orbits, can be formed which satisfies condition II. In analogy to what takes place when an electron is removed from the neutral diatomic molecule, the theory would therefore indicate, that the result of the removal of an electron from the molecule H_3 will be the splitting up of the remaining system in a neutral diatomic molecule and a free nucleus; and it would appear that the interpretation of the observation of positive ions of molecular weight 3 by Sir J. J. THOMSON in his experiments on positive rays may be sought in a consideration similar to that ventured in § 2, as regards the observations of positive ions of molecular weight 2 in these experiments.

In analogy with the behaviour of a neutral diatomic molecule we shall further expect, that the molecule H_3 will possess a tendency of binding a free electron. In fact, it is possible of three nuclei and four electrons to form a configuration of mechanical equilibrium which satisfies condition II. In this configuration the three nuclei are placed at equal intervals on a straight line, and the electrons rotate in two circular orbits of equal radii with this line as axis and placed symmetrically with respect to the central nucleus. In each of these orbits two of the electrons move at opposite points of a diameter, and for the two orbits these diameters are placed perpendicular to each other (see fig. 4).

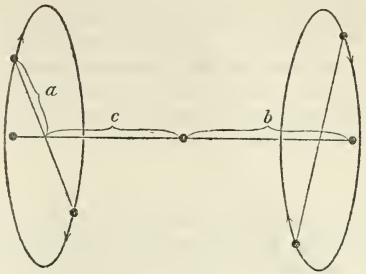


Fig. 4.

For the complete description of the relative dimensions of this configuration two beforehand unknown quantities are obviously required; for instance, the ratio between the radius of the orbits of the electrons and the distance of successive nuclei, and the ratio between the parts into which the latter distance is divided by the plane of the orbit of the corresponding electrons. Due to this circumstance the determination of the relative dimensions of the configuration cannot in the present case be performed quite as simply as in the preceding cases. By a numerical calculation which proceeds by successive approximations it is easily found, however, that the conditions of equilibrium are satisfied if

$$b = 1{,}309\,a \quad \text{and} \quad c = 1{,}062\,a,$$

where a is the radius of the orbits of the electrons, b the distance of the outer nuclei from the central one, and c the distance of the latter nucleus from the planes of the orbits of the electrons. The calculation gives further $F = 0{,}925$, which gives for the normal state, by use of (1) and (2),

$$a = 1{,}08\,a_0 \quad \text{and} \quad W = 4F^2 W_0 = 3{,}43\,W_0.$$

Since this value of W is larger than that given by (8) for H_3, we thus see, as mentioned above, that the latter molecule, just as the molecule H_2, possesses a tendency of binding an electron to form a negatively charged ion which may exist permanently in the absence of external agencies.

It does not seem possible to form neutral systems containing more than three atoms. Thus the ion corresponding to the configuration just described will certainly possess a tendency to interact with a free nucleus, but the result will not be the formation of a molecule containing four atoms but the formation of two diatomic molecules.

Concluding this paper it may be of interest to call attention to the great variety of configurations which present themselves as models for molecular structures on the basis of the present theory, compared with the more restricted number of types of such structures which may be conceived on the basis of the usual idea of chemical valency. The writer hopes to come back to this problem in a later paper which will contain a systematic survey of possible simple configurations of mechanical equilibrium of systems consisting of nuclei and electrons as well as a closer discussion of the problem of the stability of such systems.

Köbenhavn, December 1918.

Tryckt den 14 februari 1919.

Uppsala 1919. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 5. N:o 29.

Wurden thermoelektrische Erscheinungen schon vor Seebeck beobachtet?

Von

CARL BENEDICKS.

Mit 1 Textfigur.

1. In der Literatur findet sich die Angabe, dass thermoelektrische Erscheinungen bedeutend früher als von SEEBECK (1821) beobachtet wurden, und zwar von RITTER (1798) und SCHWEIGGER (1810).[1]

Bei der Durcharbeitung der gesamten älteren Literatur betreffend der Beobachtungen von Thermokräften im einmetallischen Kreise war es mir auch ein Bedürfnis zu erfahren, ob die genannten Forscher mit Recht als Vorläufer SEEBECK's anzuführen sind. Ganz besonders war mit dieser Frage Interesse verbunden, weil die Beobachtung RITTER's gedeutet werden konnte als die älteste der *Thermokräfte 1. Art;* demgemäss würden merkwürdigerweise solche früher beobachtet sein als die *Thermokräfte 2. Art.* Beiläufig sei daran erinnert, dass als Thermokraft 1. Art von mir bezeichnet wurde eine stromliefernde Potentialdifferenz, welche in einem homogenen, einmetallischen Kreise durch Temperaturgefälle zu stande kommt; als Thermokraft 2. Art wurde bezeichnet die gewöhnliche,

[1] Vgl. z. B. die Monographie von FR. PETERS, Thermoelemente und Thermosäulen. Halle a. S. 1908, S. 1.

im zweimetallischen Kreis auftretende Thermokraft (Seebeckeffekt).[1]

Die tatsächliche Existenz der Thermokräfte 1. Art, bzw. Thermoströme 1. Art, wurde durch umfassende Experimentaluntersuchungen festgestellt,[1] wobei es besonders darauf geachtet wurde, den Einfluss der zahlreichen Fehlerquelle auszuschalten.[2]

Um nun über die wirkliche Art der Beobachtung RITTER's eine Entscheidung treffen zu können, war es nötig, seine mit dem damaligen Galvanometer, einem Froschpräparat, ausgeführte Versuche zu widerholen, ganz besonders um eine Vorstellung von der Spannungsempfindlichkeit dieses in älteren Zeiten wichtigen Hilfsmittels zu gewinnen.

Aus den ausgeführten Bestimmungen wird hervorgehen, dass die Beobachtungen RITTER's, sowie diejenige von SCHWEIGGER, mit der eigentlichen Thermoelektrizität nichts zu tun haben, dass sie aber für dass *Gebiet der flüssigen Lösungen* einiges historisches Interesse beanspruchen können.

J. W. Ritter (1798).

2. Die ältesten Beobachtungen über Thermoströme 1. Art werden, wie schon erwähnt, JOH. WILH. RITTER[3] zugeschrieben. Es schreibt darüber G. WIEDEMANN:[4] »Diese Ströme wurden schon von RITTER im Jahre 1798 beobachtet, als er zwei Froschschenkel an ihren unteren Enden leitend verband und ihre Nerven vermittelst nasser Schwämmchen mit zwei Zinkstangen in Berührung brachte. Wurde das Ende der einen Zinkstange erwärmt und mit der anderen berührt, so zeigte das Zucken des mit der ersteren verbundenen Schenkels einen galvanischen Strom an, welcher von der heissen zur kalten Zinkstange durch

[1] C. BENEDICKS, C. r. 163, 751, 1916; 165, 391, 426, 1917; Ann. d. Phys. [4] 55, 1, 103, 1918.

[2] Experimentell bestätigt wurde auch die wichtige Konsequenz, dass der Thomsoneffekt ein Spezialfall darstellt eines allgemeineren Effektes: C. BENEDICKS, C. r. 167, 296, 1918. — Ausführlicher Bericht wird demnächst erscheinen.

[3] J. W. RITTER, Versuche und Bemerkungen über den Galvanismus der Voltaischen Batterie. Gilb. Ann. 9, 292, 1801.

[4] G. WIEDEMANN, Die Lehre von der Electricität, 2. Aufl. II, Braunschweig 1894, S. 292.

die Berührungsstelle beider ging. Zur Erzeugung dieser Ströme braucht die Struktur der verschieden warmen Stäbe nicht von vornherein verschieden zu sein.»

Es fragt sich nun, ob es möglich ist, dass so schwache Thermokräfte wie die erwähnte wirklich mit Froschpräparaten zu beobachten sind. Die Beantwortung dieser Frage dürfte, wie schon hervorgehoben, auf ein gewisses physikalisches Interesse rechnen können, denn wenn die Auffassung WIEDEMANN's richtig ist, müssen RITTER's Beobachtungen als die ersten bekannten thermoelektrischen Beobachtungen überhaupt anerkannt werden.

3. In erster Linie handelte es sich darum, experimentell festzustellen, welchen Betrag die Thermospannungen 1. Art in Zink erreichen können.

Zu diesem Zweck wurde ein etwa 2 m langer 1,0 mm Draht aus käuflichen Zink (Svenska Metallverken, Västerås) zu einem direkt zeigenden 0,1-Millivoltzeiger von Siemens und Halske angeschlossen und an der Mitte durchschnitten. Die Enden bildeten unter leisem Druck ein *Drosselkreuz*,[1] dessen einen Schenkel mittelst einer kleinen Gasflamme (Zündflamme, Höhe 18 mm) bis zum schmelzen erhitzt wurde.

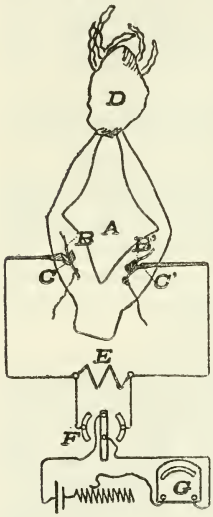
Mit der natürlichen, oxydierten Oberfläche erhielt man auf diese Weise Spannungen, die 9 Millivolt nicht überstiegen. Wurde das kalt gelassene Ende mit Schmirgelpapier abgerieben, betrugen die Ausschläge etwa 5 Millivolt. Waren beide Enden neugereinigt, erhielt man höchst 0,25 Millivolt; die Spannung stieg aber mit stattfindender Oxidation allmählich an.

Wurden schliesslich beide Enden mit einem Schabstahl blank gerieben, war der Spannungsmaximum 0,15 Millivolt. Zusammengestellt hat sich also ergeben:

Zustand der Drahtenden	Ungefährliche Höchstspannung bei eintretender Schmelzung, in Millivolt
Beide oxydiert	9
Kaltes Ende mit Schmirgel gereinigt	5
Beide Enden » » »	0,25
» » » Schabstahl »	0,15

[1] Vgl. Ann. d. Phys. [4] 55, 58, 1918.

4. Aus diesen Beobachtungen geht also hervor, 1. dass die Thermospannungen des sorgfältig gereinigten Zinkes, bei 1 mm Drahtstärke und eintretender Schmelzung des einen, Luftkühlung des anderen Endes, 0,15 Millivolt nicht übersteigen; bei grösserem Drahtdurchmesser wird dieser Wert nur abnehmen können. 2. Die schnell stattfindende Oxydbelegung bewirkt aber eine gleich gerichtete Thermospannung 2. Art; diese dürfte jedoch den Höchstwert 9 Millivolt kaum übersteigen.



Hierdurch erscheint es ja von vornherein unwahrscheinlich, dass die Beobachtungen RITTER's auf Thermospannungen 1. Art zurückzuführen seien, da dieselben im gegebenen Falle den geringen Betrag von 0,15 Millivolt nicht übersteigen. Interessant bleibt aber immer noch die Frage, ob RITTER vielleicht die etwa 60 Mal grösseren Thermospannungen 2. Art (Zn, ZnO) als erster hat beobachten können.

5. Bezüglich der Voltempfindlichkeit eines Froschpräparates ist in der physikalischen Literatur keine Angabe zu finden.[1] Nach gef. Mitteilung von Herrn Professor M. Dr. J. E. JOHANSSON dürften sich ebensowenig in der physiologischen Literatur einige brauchbare Angaben vorfinden.

Es galt demgemäss eine Bestimmung der Spannungsempfindlichkeit eines nach RITTER's Angaben hergestellten Froschpräparates auszuführen.

Durch die entgegenkommende Liebenswürdigkeit von Herrn Professor M. Dr. C. G. SANTESSON wurde ich in der Lage gesetzt, im Pharmakodynamischen Laboratorium des *Kungl. Karolinska mediko-kirurgiska institutet,* Stockholm, solche Empfindlichkeitsbestimmungen auszuführen.

6. Zur Versuchsanordnung, bezüglich des Präparates in nächstem Anschluss an RITTER's Angaben getroffen, ist folgendes zu bemerken.

[1] Keinen Aufschluss ergibt ein von L. NOBILI, Bibl. Univ. Genève 37, 10, 1828, vorgenommener Vergleich zwischen den Empfindlichkeiten des Froschpräparates und des zweinadeligen Multiplikators.

A (Fig.) stellt die unteren Extremitäten einer von Herrn Professor SANTESSON frisch präparierten (aus Deutschland bezogen) Rana temporaria. Die blossgelegten, betreffs bequemer Handhabung mit Schnürchen versehenen Nervenenden *BB'* berühren entweder (wie in der Figur) unmittelbar, oder unter Zwischenlage von angefeuchteter Baumwolle (RINGER's Lösung) die abgeplatteten, hakenförmig gebogenen Enden *CC'* des Zinkdrahtes. Die unteren Enden der Schenkel sind bei *D* zu Berührung gebracht und mit Baumwolle (mit RINGER's Lösung gedränkt) bedeckt.

Die anderen Enden der Zinkdrähte sind mit dem Widerstand *E*, 1 Ohm, verbunden; die mit einem Stromwender *F* einzuschaltende, mit einem Widerstand zu regulierende Spannung wird an einem Präzisions-Milliampèremeter *G* abgelesen.

7. Mit dieser Anordnung wurde festgestellt, dass deutliche Zuckungen des Präparates noch bei einer Spannung von 30 Millivolt zu beobachten waren; merkbar waren sie noch bei einer Spannung von

26 bis 27 Millivolt.

Dabei berührten die Nerven direkt die Zinkelektroden *CC'*; Zwischenschaltung einer mit RINGER'scher Lösung gefeuchteten Baumwollenschicht von etwa 2 mm Dicke vergrösserte die geringste sicher zu beobachtende Spannung zu etwa

75 Millivolt.

8. Wenn wir nun das benutzte Präparat als typisch ansehen dürfen — es liegt wenigstens keine Veranlassung vor, dieses mit modernen Hilfsmitteln hergestellte Präparat als weniger empfindlich anzusehen als die von den älteren Forschern benutzten —, können wir schliessen, dass es *ausserordentlich unwahrscheinlich ist,* dass *Froschpräparate sogar auf die grössere Thermospannung Zn| ZnO,* welche immer noch 9 Millivolt nicht übersteigt, *reagieren können.* Wenn wie in RITTER's Versuch mit Wasser angefeuchtete Schwämmchen als Zwischenlagen zwischen Nervenenden und Elektroden benutzt werden, muss die Spannungsempfindlichkeit noch beträchtlich heruntergedrückt werden.

Als vollkommen ausgeschlossen dürfen wir die Möglich-

keit betrachten, dass RITTER's Beobachtungen auf Thermospannungen 1. Art zurückzuführen seien; diese übersteigen ja bei Zn, wie oben nachgewiesen, nicht den Betrag von 0,15 Millivolt.

Indessen finden sich in den älteren nach SEEBECK's Entdeckung erschienenen Literatur Angaben, wie von L. NOBILI,[1] dass Thermoströme mit Froschpräparaten zu beobachten sind. In solchen Fällen dürfte es sich indessen immer um Thermoströme handeln, die mit Bi oder Sb erhalten wurden; sie sind ja ausserordentlich viel stärker als im vorliegenden Falle, und überschreiten beträchtlich die hier ermittelten Schwellenwerte der Empfindlichkeit eines Froschpräparates.

9. Zu beantworten bleibt jedoch die Frage, wie die Beobachtungen RITTER's zu erklären sind, wenn es nicht möglich ist, sie auf Thermoströme irgend welcher Art zurückzuführen.

Die Antwort wird aus folgender Beobachtung hervorgehen.

Es werden die freien Enden der Zinkdrähte nicht weiter mit dem Widerstand *E*, sondern mit einem einfachen Strombrecher verbunden. Man beobachtet dann — wenn die Nervenenden *BB'* die Drähte *CC'* direkt berühren — beim Schliessen des Kreises recht heftige Zuckungen des Präparates; solche treten ebenso regelmässig auf, wenn die freien Drahtenden (ohne Strombrecher) bei gleicher Temperatur in Berührung gebracht werden. Beim Öffnen des Kreises ist dagegen nicht die geringste Bewegung des Präparates zu beobachten.

Offenbar ist der Grund dieser beim Schliessen erfolgenden Zuckungen darin zu suchen, *dass die Elektroden nicht unpolarisierbar sind.* Ganz unerhebliche Unterschiede in der bei *C* und *C'* auftretenden Polarisation — es besteht ja eine Potentialdifferenz von rund 500 Millivolt zwischen einer Zinkelelektrode und umgebendem Elektrolyt — genügen offenbar zum Hervorrufen von einem beim Schliessen auftretenden Polarisationsstrom; da derselbe jedenfalls schnell abklingen muss, ist beim Öffnen dagegen keine Zuckung zu beobachten. Als Grund eines Unterschiedes in der Polarisation können ja sehr verschiedenartige Umstände ins Spiel treten, wie verschiedener Oxydationszustand, Oberflächenbeschaffenheit u. s. w. der Elek-

[1] Vgl. O. E. J. SEYFFER, Geschichtliche Darstellung des Galvanismus. Stuttgart u. Tübingen 1848, S. 400.

troden. In hohem Masse muss jedenfalls der Polarisationszustand von einem Temperaturunterschied der beiden Berührungsstellen zwischen Metall und Elektrolyt (Nervenenden) abhängen.

Die Intensität dieser beim Schliessen auftretenden Zuckungen wird, wie leicht vorauszusehen, erheblich herabgesetzt, wenn feuchte Baumwolle zwischen Metall und Nervenenden eingeschaltet wird — so dass das Präparat auch beim Schliessen unbeweglich bleibt. Es ist aber einleuchtend, dass im Falle, dass ein genügender Temperaturunterschied zwischen den Berührungsstellen Zn/Elektrolyt vorhanden ist, das Präparat schliesslich Empfindlichkeit zeigen muss, auch nach Einschalten dickerer Schichte von Baumwolle oder von Schwämmchen.

10. Es fragt sich also, ob bei RITTER's Versuche beträchtliche Temperaturunterschiede der Berührungsstellen Zn/Elektrolyt vorkamen. Nun benutzte dieser Autor *kurze* Zinkstange (nach der gegebenen Figur zu beurteilen; Dimensionsangaben fehlen!). Er schreibt: »ich erhitzte die eine [Zn-Stange] davon über glühenden Kohlen indess die andere kalt wie bisher blieb, und schloss von neuem. Entschieden war hier Zuckung da.»

Der Grund dazu kann aber keineswegs der Temperaturunterschied bei der Berührungsstelle Zn_{warm}/Zn_{kalt} gewesen sein, sondern derjenige der Berührungsstellen Zn/Elektrolyt. In Ermangelung jeder Vorsichtsmasse, um diese gleich temperiert zu erhalten, müssen ja beträchtliche Temperaturunterschiede zum Vorschein kommen. Es ist ja übrigens geradezu typisch, dass man in der ersten Zeit nach der Entdeckung der Voltaischen Säule mit Unrecht den Kontakt der Metalle als stromliefernd ansah, die Kontakte Metall/Elektrolyt dagegen als wirkungslos annahm.

11. Als Beweis dafür, dass RITTER's Beobachtung sicher nicht auf Thermoströme 1. Art zurückzuführen ist, kann noch der Umstand dienen, dass nach RITTER's ausdrückliche Angabe der Versuch ebensogut gelang, wenn das Zink durch *Blei* ersetzt wurde, wo die Thermokraft ja zu vernachlässigen ist, keineswegen aber die elektrolytische Potentialdifferenz.

12. Um die verschiedenen Punkte zu rekapitulieren: bei einem frischen Froschpräparat war keine Erregung überhaupt durch Spannungen unter 25 Millivolt zu erhalten. Da die Thermospannungen 2. Art für Zn/ZnO unter 9 Millivolt, die

Thermospannungen 1. Art aber für Zn unter 0,15 Millivolt bleiben, schliessen wir, dass es RITTER diese Thermospannungen zu entschleiern nicht möglich war — ganz besonders müssen sich die Thermospannungen 1. Art seiner Beobachtung entzogen haben.

Statt dessen ist *die Beobachtung* RITTER's *vielleicht die erste, die auf die Temperaturveränderlichkeit der elektrolytischen Potentiale zurückzuführen ist.*

Übrigens erwähnt RITTER den fraglichen Versuch nur vorübergehend, in einer Fussnote, »nur im Beispiel» der »Fülle des Gegenstandes»: Galvanismus der Voltaischen Batterie!

Als Vorläufer der tatsächlichen thermoelektrischen Forscher kann RITTER von jetzt ab nicht mehr angeführt werden.

J. Schweigger (1810).

13. Als Vorläufer von SEEBECK wurde nun auch J. SCHWEIGGER[1] genannt. Dieser Autor schreibt: »Zum Schluss will ich hier noch einer galvanischen Batterie aus Einem festen und Einem flüssigen Leiter gedenken, wo bloss durch Temperaturunterschied die elektrische Differenz begründet wird».[1]

Wir können uns hier ganz kurz fassen, denn nach der gegebenen Beschreibung, die zu widerholen hier nicht nötig ist, erscheint es einleuchtend, dass es sich hier nur um eine Temperaturveränderung der Spannungsdifferenz zwischen Kupfer und Chlorwasserstoffsäure handelt.

Wie RITTER ist deshalb auch SCHWEIGGER als Vorläufer SEEBECK's nicht weiter anzuführen, denn die fragliche von ihm stammende Beobachtung betrifft ebenfalls nicht die Eigenschaften der metallischen Kreise — für welche ja die Benennung Thermoelektrizität allgemein reserviert worden ist, sondern gehört wesentlich zu denen, welche ins *Gebiet der Elektrolyte* hinüberspielen.

---

[1] J. SCHWEIGGER, Galvanische Combinationen. Gehlens Journ. f. Chem. u. Phys. 9, 316, 701, 1810.

[2] A. a. O., S. 704.

Zusammenfassung.

Es hat sich herausgestellt, dass die in der Literatur vorhandene Angabe nicht weiter aufrecht zu erhalten ist, es habe schon RITTER (1798) mit einem Froschpräparat zwischen warmem und kaltem Zink Thermoströme nachgewiesen.

Für diesen Zweck angestellte Messungen liessen nämlich hervorgehen, dass die Spannungsempfindlichkeit eines frischen, nach RITTER hergestellten Froschpräparates nicht grösser war, als dass die Reizschwelle bei etwa

25 Millivolt

gefunden wurde. Da die fragliche Thermospannung 1. Art des Zinks nicht grösser ist als

0,15 Millivolt,

ist es nicht möglich, dass sie RITTER beobachtet konnte.

Auch die Thermospannung 2. Art zwischen Zinkdrähte, die mit Zinkoxyd belegt sind, konnte von RITTER nich wahrnommen werden, da sie 9 Millivolt nicht übersteigt.

Die Beobachtung RITTER's, ebenso wie die nachfolgende von SCHWEIGGER (1810), ist auf die Temperaturverändlichkeit der elektrolytischen Potentiale zurückzuführen.

Zu Herrn Professor Dr. C. G. SANTESSON spricht Verfasser für die wertvolle Hilfe mit der Herstellung des benutzten Froschpräparates auch hier seinen verbindlichsten Dank aus.

Physikalisches Institut der Universität Stockholm.

Dezember 1918.

Tryckt den 13 februari 1919.

Uppsala 1919. Almqvist & Wicksells Boktryckeri-A.B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 5. N:o 30.

Om litiumsilikat.

Av

K. ALB. VESTERBERG.

Meddelad genom Å. G. EKSTRAND och H. v. EULER.

Uti inledningen till en serie undersökningar: »Beiträge zur Kenntnis der Silikate»[1], yttra EDUARD JORDIS och E. H. KANTER: »Die Literatur über die Silikate hat einen ungeheuren Umfang und beschäftigt sich eingehend mit den kompliziertesten und schwierigsten Verbindungen. Es ist daher einigermassen erstaunlich, — wenn man auch auf anorganischem Gebiete ähnliche Fälle häufig beobachten kann, — dass die aller einfachsten Silikate, z. B. die der Alkalien, Erdalkalien und Erdmetalle nur sehr mangelhaft, zum Teil selbst noch gar nicht dargestellt und untersucht worden sind. Über die Alkalisilikate liegen zwar viele Nachrichten vor, dieselben widersprechen sich aber vollkommen und lassen erkennen, dass hier durch starke Hydrolyse verwickeltere Verhältnisse entstehen. Die Verbindungen krystallisieren nur schwer und sind folglich nicht leicht zu fassen.»

Ehuru nu JORDIS i nämnda publikationer (delvis tillsamman med E. H. KANTER) under åren 1903—1908 lämnat flera värdefulla bidrag till kännedomen om de enkla silikaten av Na, K, Ca, Sr och Ba, har han dock måst lämna en stor del viktiga hithörande frågor utan något distinkt och definitivt svar.

[1] Zeitschr. f. anorg. Chemie, *35*, 82, 148, 336 (1903); *42*, 418 (1904); *43*, 48, 314 (1905); *56*, 296 (1907); *58*, 98 (1908). — E. JORDIS, som var professor vid universitetet i Erlangen, föll 1917 vid Chemin des Dames.

Så t. ex. lyckades han visserligen framställa natriummetasilikat i kristalliserad form, men då dettas vattenhalt enligt analyserna syntes variera mellan 6 och 10 H_2O, var det omöjligt att avgöra saltets verkliga natur och dess förhållande till de många hydrat av natriumsilikat (med resp. 5, 6, 7, 8, 9, 10 och 12 H_2O), som under tidernas lopp beskrivits i litteraturen,[1] ehuru vart och ett i allmänhet blott en enda gång blivit framställt och undersökt. Det har alldeles undgått JORDIS och hans medarbetare, att det otillfredsställande resultat, till vilket de kommit beträffande natriumsilikatet, såsom förf. ett par år senare kunnat visa, helt och hållet berott på den olämpliga torkningsmetod, de användt vid analys av sina preparat. I motsats härtill kunde förf. ange en enkel och tillförlitlig metod, efter vilken *natriumsilikatenneahydrat*, $Na_2SiO_3 + 9H_2O$, som är en särdeles väl karakteriserad och kristalliserande förening, kan framställas i godtyckliga kvantiteter, även fabriksmässigt, ur handelns natronvattenglas, något som förut icke varit möjligt.[2]

Då nu *litiumsilikat*, som f. ö. ej varit föremål för JORDIS' arbete, i mycket hög grad motsvarar dennes ovan citerade skildring, gjorde förf. för flera år sedan ett försök att framställa även detta alkalisilikat i en definierbar form genom kokning av amorf kiselsyra med koncentrerad litiumhydratlösning. Mot all förmodan — litiumsilikat brukar beskrivas som ett vattenlösligt salt — gick härvid nästan ingen kiselsyra i lösning, utan densamma förvandlades genom upptagande av basen, i en *olöst* kornig massa av litiumsilikat.

J. M. ORDWAY,[3] hvilken är den ende, som mera utförligt studerat bildningen av litiumsilikat på våta vägen, kom därvid, ännu så sent som 1907, till följande, föga distinkta resultat:

1) Utspädda lösningar av natronvattenglas (motsvarande sammansättningen $Na_2O \cdot 3SiO_2$, alltså med stort överskott av kiselsyra) fälldes ej av litiumklorid. Litiumsilikat alltså lösligt i vatten.

2) Vid användning av mera koncentrerade lösningar eller vid tillsats av sprit erhöllos fällningar av blandade natrium- + litiumsilikat, vilkas sammansättning, även i avseende på kisel-

[1] Litteraturhänvisningar beträffande dessa hydrat återfinnas i GMELIN-KRAUT, bd III, 1, s. 231—232.

[2] Se Zeitschr. f. anorg. Chemie, *88*, 341 och *89*, 96 (1914).

[3] ORDWAY, Waterglass. Part VI. Am. J. of Sc. (4) *24*, 473 (1907).

syrehalten, var i hög grad växlande efter lösningarnas relativa mängd och koncentration. Dessa fällningar voro i allmänhet lösliga i vatten, och lösningarna gåvo vid upphettning fällningar, som, i fall upphettningen ej varit långvarig, åter löstes vid avsvalning. De vid upphettning bildade fällningarna voro av växlande sammansättning och löste sig lätt i kallt vatten.

3) Försök att erhålla rent litiumsilikat genom avdunstning av en med LiOH i stort överskott försatt vattenglaslösning gåvo en massa med 7 Li på 1 Na.

4) ORDWAY försökte därför direkt syntetisera litiumsilikat genom att vid vanlig temperatur lösa lufttorkat kiselsyrehydrat i mättad lösning av litiumhydrat (ca. 7-procentig lösning). Härvid gick nästan den teoretiska mängden kiselsyra i lösning, så att lösningen kom att innehålla Li_2SiO_3 jämte ett ringa överskott av LiOH. Något definierat silikat lyckades ORDWAY dock ej framställa ur dylika lösningar, men iakttog, att en 7-procentig lösning av litiumsilikat vid upphettning till nära kokning gav en riklig fällning, som till ungefär $^5/_6$ åter gick i lösning, då blandningen fick stå två dagar. Någon analys av fällningen (vilken antagligen utgjorts av hydrolytiska sönderdelningsprodukter av Li_2SiO_3) meddelas ej.

Vid fortsättande av mina försök att komma till ett väl definierat litiumsilikat har jag dels användt omsättning mellan litiumklorid och rent natriummetasilikat, dels inverkan av litiumhydratlösning på utfälld, amorf, vid 100° torkad kiselsyra.

1. Omsättning mellan litiumklorid och rent natriummetasilikat.

Härvid har jag, i motsats till ORDWAY, som utgått från en odefinierad vattenglaslösning,[1] använt rent, omkristalliserat

[1] Handelns s. k. vattenglas är som bekant ingalunda en lösning av natrium- (resp. kalium-) *meta*silikat, Na_2SiO_3, utan innehåller alltid ett stort överskott av kiselsyra. Så t. ex. innehöll den av O. använda lösningen 3 mol. SiO_2 på 1 Na_2O; och det vattenglas, som jag 1911 använde för framställning av kristalliserat natriumsilikat, höll enligt analys 3,276 mol. SiO_2 på 1 Na_2O.

natriummetasilikat, framställt enligt min ovannämnda metod. Försöken utfördes dels *a*) i »neutral» lösning, d. v. s. utan tillsats av LiOH, dels *b*) med stort överskott av LiOH.

a. Utan tillsats av LiOH.

En kvantitet 1-normal (ekv.) lösning av natriummetasilikat försattes med sin lika volym 1-normal litiumklorid. Efter en stund uppstod ett spår av en flockig fällning, sannolikt härrörande av någon förorening (Al eller Ca t. ex.), men sedan denna frånfiltrerats, ändrade sig lösningen ej vidare, även vid ett eller annat dygns stående i väl tillsluten kolv. Vid upphettning i vattenbad började lösningen visa tecken till opalisering, och vid fortsatt upphettning kunde man iakttaga en flockig fällning, men blott i ytterst ringa mängd. Sannolikt bestod den av fri kiselsyra eller starkt surt silikat. Dess mängd ökades ej, när upphettningen fortsattes ett par timmar vid 98—99°, och icke heller då lösningen sedan fick stå flere dagar vid vanlig temperatur.

Uti 1-normal lösning fällas således litiumsaltlösningar icke vid vanlig temperatur av natriummetasilikat, och ej heller nämnvärdt vid koktemperatur.

b. Med LiOH i överskott.

Vid det under *a* beskrivna försöket erhölls alltså endast en *lösning* av litiumsilikat. Och även om man härur på ett eller annat sätt, såsom genom användning av mera koncentrerade begynnelselösningar, genom avdunstning eller tillsats av alkohol, skulle kunna erhålla ett fast salt, skulle detta, på grund av inträdande hydrolys, sannolikt ej bli av normal sammansättning, Vid de fortsatta försöken tillsattes därför, till förhindrande av hydrolysen, en större mängd LiOH.

En blandning av ekvivalenta mängder litiumklorid och natriumsilikat, bägge i 1-normala lösningar, försattes till $^1/_2$ av dessa blandade lösningars volym med en nära mättad lösning av litiumhydrat (från Kahlbaum). Blandningen förhöll sig vid vanlig temperatur alldeles som den under *a* anförda, men däremot inträffade vid lösningens *upphettning* en alldeles oväntad utfällning av litiumsilikat, vars bildning tydligen innebär förklaringen till kiselsyrans ovannämnda (sid. 2) egendomliga förhållande till *varm* litiumhydratlösning.

Då den nu ifrågavarande lösningen (av LiCl + Na_2SiO_3 + LiOH), i en kolv med isatt termometer, uti vattenbad långsamt upphettades, iakttogs vid c:a 80° en svag grumling, som vid 86° var betydlig; och vid fortsatt uppvärmning till 86—88° bildades snart en riklig, vit, kornig fällning. Upphettningen fortsattes vid omkring 90°, sammanlagt 2 timmar, varpå lösningen fick stå ett par dygn vid vanlig temperatur, varunder fällningen ej undergick någon synbar förändring. Dess bildning är sålunda under dessa omständigheter irreversibel.

Det sålunda erhållna litiumsilikatet syntes, enligt vad professor P. QUENSEL haft godheten meddela mig, under mikroskopet enhetligt bestå av mycket små (c:a 4 μ) rundade korn utan märkbar dubbelbrytning. Det befriades från moderluten genom skarp avsugning på Büchnertratt och hastig tvättning 2 gånger med små kvantiteter kallt vatten. Långvarig vattenbehandling torde, med hänsyn till faran för hydrolys, böra undvikas. Preparaten torkades till sist genom noggrann och flera gånger upprepad pressning mellan filtrerpapper.

Analyser (av 2 olika beredningar):

I. 0,1325 g pressat salt förlorade vid stark glödgning över Bunsenbrännare 0,0249 g samt gav efter upphettning med HCl: 0,0735 g ren SiO_2 och 0,1257 g Li_2SO_4.

II. 0,1741 g pressat salt förlorade vid måttligt stark glödgning 0,0277 g. — 0,2275 g salt efter uppslutning med HCl: 0,1293 g ren SiO_2 och 0,1748 g LiCl. Härvid erhållen LiCl var så *fri från NaCl,* att den vid extrahering med amylalkohol, enligt GOOCH's metod ej gav någon nämnvärd återstod.

Sammanställning av analyserna se tab. sid. 8!

Tydligen föreligger här *normalt litiummetasilikat* i tämligen rent tillstånd och med en halt av 1 molekyl kristallvatten, $Li_2SiO_3 + H_2O$. På sin höjd antyder analysen en begynnande hydrolys, möjligen förorsakad av att det utfällda saltet blivit tvättat med vatten. Såsom nedan, sid. 7, visas, hade utspädd alkohol varit lämpligare som tvättvätska. Så vidt förf. kunnat finna, har man förut icke lyckats framställa något litiummetasilikat på våta vägen. ORDWAY erhöll vid sina försök, som nämnt, endast starkt natriumhaltiga fällningar, med stort och varierande överskott av kiselsyra.

Mycket egendomligt är, att litiummetasilikat tydligen existerar i två olika former, av mycket olika löslighet, den ena lättlöslig, den andra nästan olöslig i vatten.

2. Inverkan av litiumhydratlösning på fälld, amorf kiselsyra.

På grund av ORDWAY's misslyckade försök att erhålla normalt litiumsilikat genom direkt inverkan av litiumhydrat på kiselsyra samt mina ovannämnda försök att lösa kiselsyra i *varm* litiumhydratlösning var det nu av stort intresse att undersöka, hur *kall* sådan lösning skulle förhålla sig till amorf kiselsyra.

Då emellertid kiselsyras löslighet, eller rättare lösningshastighet, i alkaliska vätskor i hög grad beror av syrans beskaffenhet, måste jag först beskriva framställningen av det kiselsyrepreparat, jag användt.

60 cm^3 vanlig, sirapstjock vattenglaslösning, utspädd med sin 3-dubbla volym vatten, ingöts i 150 cm^3 2-normal saltsyra. Denna lösning, som innehöll saltsyra i lindrigt överskott och befanns kunna hålla sig flytande, utan att koagulera, flera dagar, intorkades, under omröring, på vattenbad, varefter den finfördelade massan sluttorkades ett par dagar i ångtorkskåp. Efter behandling med saltsyra och vatten samt uttvättning på filtrum med hett vatten torkades den erhållna finfördelade kiselsyran i ångtorkskåp en dag. Den innehöll nu 7 % vatten.

Då av denna kiselsyra 2,5 g (beräknad mängd 1,94 g) sattes till 25 cm^3 2,4-normal litiumhydratlösning i en flaska, som hölls väl tillsluten, löstes syran blott långsamt; men efter ett par dygn var dock alltsamman löst, så när som på en helt obetydlig rest. Nu tillsattes åter lika mycket syra; och då även denna kvantitet följande dag hunnit lösas ungefär lika fullständigt som den första, tillsattes ytterligare 3 g. Ännu efter 2 dagar återstod härav en ansenlig olöst rest, i form av ett glasartat genomskinligt lager på bottnen av flaskan. Att emellertid denna rest icke rätt och slätt bestod av oförändrad kiselsyra, utan bildade ett starkt surt litiumsilikat, framgick därav, att litiumhalten i lösningen minskats från ursprungligen 2,4 till 1,93-normal. Det olösta blev ej vidare undersökt, men den avhällda lösningen visade efter filtrering följande sammansättning (litiumhalten är bestämd genom titrering med saltsyra och metylorange):[1]

[1] Se härom Zeitschr. f. anorg. Ch. *88*, 342.

Li-normalitet	SiO_2 i g pr 100 cm³ lösning	Mol. SiO_2: mol. Li_2O
1,928	19,824	3,41

Alltså hade litiumhydratet förmått lösa så mycket kiselsyra, att förhållandet kiselsyra : bas i lösningen, 3,41 : 1, nära överensstämde med sammansättningen hos vanligt natronvattenglas (jfr ovan sid. 3 not. 1). Även litium kan alltså bilda starkt sura, men likväl vattenlösliga silikat.

Då återstoden av nämnda »litiumvattenglas» (13,5 cm³) försattes med 30 cm³ mättad (3,2-normal) LiOH-lösning, uppstod en så ymnig fällning av sammanbakande klumpar, att lösningen nästan stelnade. Men efter tillsats av 25 cm³ vatten och någon tids stående var blandningen åter flytande, och efter ett par dagar var nästan allsammans åter löst. Tillsats av ytterligare 25 cm³ mättad LiOH-lösning gav nu ingen fällning. Sedan en ringa mängd olöst frånfiltrerats, upphettades lösningen i vattenbad: vid 55° visade den tydlig opalisering, vid 66° var den nästan ogenomskinlig, och vid 70° ökades fällningen hastigt. Sedan lösningen stått vid 75—80° under $^1/_2$ timme, fick den avsvalna, och följande dag avfiltrerades fällningen, vars mängd ej märkbart minskats, på sugfiltrum, men tvättades ej. I stället avlägsnades moderluten så fullständigt som möjligt genom noggrann, flera gånger upprepad pressning mellan filtrerpapper. Analys: se nedan under III.

Vid ett annat försök löstes 1 g av ovannämnda kiselsyra (med 7 % vatten) genom digerering vid vanlig temperatur under ett par dagar med 16 cm³ 2-normal LiOH (teor. för Li_2SiO_3: 15,4 cm³). Sedan en ringa olöst rest avfiltrerats, tillsattes så mycket mättad LiOH-lösning, att den överskjutande alkaliteten blev c:a 1,3-normal. Följande dag avfiltrerades från en ringa mängd utfällda föroreningar, varefter filtratet upphettades i vattenbad; utfällningen skedde nu vid c:a 5° lägre temperatur än vid närmast föregående försök; fällningen behandlades på samma sätt. Analys: se under IV.

Följande metod har givit rent, från överskott av såväl bas som syra fritt metasilikat: Hälften av den mot Li_2SiO_3 svarande mängden kiselsyra löstes genom digerering vid vanlig temperatur i 2-normal litiumhydratlösning, varpå den filtrerade lösningen upphettades $^1/_2$ timme vid 80°. Följande dag avsögs fällningen, tvättades hastigt *en* gång med ringa mängd kallt vatten, 4 gånger med 50-procentig och 2 gånger med 96-procentig sprit samt pressades flere gånger mellan filtrerpapper. Analys: se under V.

Analys:

III. 0,2570 g pressat, men ej uttvättat salt gav 0,1350 g SiO_2 och 0,2550 g Li_2SO_4. Analysen är utförd av studeranden G. ÅKERLÖF.

IV. 0,2611 g salt gav 0,1351 g ren SiO_2 och 0,2692 g Li_2SO_4. — 0,1821 g förlorade över Teclubrännare 0,0364 g.

V. 0,2445 g salt gav 0,1186 g ren SiO_2 och 0,2466 g Li_2SO_4. 0,2096 g förlorade över Bunsenbrännare 0,0354 g.

Sammanställning av litiumsilikatanalyser:

	Ber. för $Li_2SiO_3 + H_2O$	Funnet I	II	III	IV	V
Li_2O	27,62 %	25,78 %	27,07 %	27,06 %	28,08 %	27,41 %
SiO_2	55,73 »	55,47 »	56,84 »	52,53 »	51,74 »	55,62 »
H_2O	16,65 »	18,79 »	15,91 »	20,42 »	19,98 »	16,89 »
	100,00 %	100,04 %	99,82 %	100,01 %	99,80 %	99,92 %

Även det direkt, genom lösning av kiselsyra i litiumhydratlösning, framställda silikatet motsvarar således formeln $Li_2SiO_3 + H_2O$. Att analyserna III och IV, i motsats till I och II, visa en brist i halten av SiO_2 och således överskott av bas, torde bero på, att jag, för undvikande av hydrolys, ej vågat tvätta saltet med vatten, utan sökt avlägsna moderluten endast genom pressning, en metod, som vid ett så finkornigt preparat ej kan vara fullt effektiv. Måhända hava prepaten III och IV dessutom varit i någon mån förorenade av ortosilikatet Li_4SiO_4. Däremot utgöres preparat V, som tvättats med utspädd sprit, av alldeles rent metasilikat.

Alla de av mig framställda preparaten av litiumsilikat hava vid mikroskopisk granskning, som professor P. QUENSEL haft godheten utföra, visat sig bestå av mycket små, rundade korn, med en diameter varierande omkring 4 μ, men utan påvisbar kristallinisk struktur.

Löslighet. På grund av silikaternas starka hydrolys är det tydligen ej möjligt att exakt bestämma litiumsilikatets löslighet i rent vatten. Men för att likväl erhålla någon föreställning om saltets löslighet i närvaro av överskjutande litiumhydrat, har jag analyserat de moderlutar, ur vilka preparaten III, IV och V utfällts. Totalhalten av litium (LiOH + den mycket ringa mängden av silikat) är bestämd genom titrering med saltsyra och metylorange.

	III	IV	V
Li-normalitet	2,23	1,29	1,008
SiO_2 i 100 cm³ lösn.	0,046 g	0,022 g	0,051 g
Li_2SiO_3 i » » »	0,069 g	0,033 g	0,076 g

Lösligheten (vid rumstemperatur, c:a 18°) är alltså ringa, varierande mellan 0,33 och 0,76 g vattenfritt salt pr liter lösning.

Sammanfattning.

1. I måttligt koncentrerad, c:a 2-normal, litiumhydratlösning löses amorf, vid 100° torkad kiselsyra *vid vanlig temperatur* långsamt men rikligt, åtminstone ända till 3,4 mol. SiO_2 på 1 mol. Li_2O (jfr »natronvattenglas»). Litium kan alltså i likhet med kalium och natrium bilda starkt sura, men likväl vattenlösliga silikat.

2. I *varm* litiumhydratlösning är däremot kiselsyra nästan olöslig, och kiselsyran övergår härvid i ett nästan olösligt litiumsilikat.

3. Litiummetasilikat förekommer i 2 olika modifikationer, en lättlöslig och en nästan olöslig. Den senare, som motsvarar formeln $Li_2SiO_3 + H_2O$, erhålles som en vit, kornig fällning, dels *a*) om måttligt koncentrerade lösningar av natriummetasilikat blandas med ekvivalent mängd litiumklorid samt litiumhydrat till c:a 1-normal koncentration, och blandningen upphettas en stund vid 80—90°; dels *b*) om amorf, vid högst 100° torkad kiselsyra vid vanlig temperatur löses i ungefär dubbla den teoretiska mängden 2-normal LiOH, och lösningen därpå upphettas en stund vid c:a 80°.

Stockholms Högskola i jan. 1919.

Tryckt den 14 februari 1919.

Uppsala 1919. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN

FRÅN

K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT

BAND 5. N:o 31.

Zur Kenntnis des regulinischen Bleisuperoxyds.

Von

WILH. PALMÆR.

Dunkel gefärbte Oxyde und Sulfide der schweren Metalle, besonders solche, die Metallglanz besitzen, zeigen bekanntlich die sehr bemerkenswerte Eigenschaft, die Elektrizität ziemlich gut zu leiten und zwar ohne selbst zersetzt zu werden, d. h. wie Metalle. Bekannte Beispiele dieser Art von Leitern sind Magnetit, Hämatit, Schwefelkies, Bleiglanz, Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd. Die letztgenannte Verbindung beansprucht ein besonderes Interesse auch darum, weil sie die Fähigkeit besitzt, Anionen (PbO_2'') auszusenden; nach meiner Ansicht wenigstens wird in der Weise der Transport der Elektrizität an den positiven Platten des Bleiakkumulators am einfachsten gedeutet. Ohne näher auf die Frage einzugehen, ob dies eine allgemeine Eigenschaft der genannten Klasse von Leitern ist — wofür in der Tat viele Gründe sprechen — möchte ich nur darauf hinweisen, dass eine nähere Kenntnis eines solchen zusammengesetzten Anionenbildners, oder *zusammengesetzten Metalloids,* wie man sich auch ausdrücken könnte, offenbar bedeutendes Interesse darbietet.

Besonders betreffend die charakteristische Eigenschaft der genannten Körperklasse — also die elektrische Leitfähigkeit — sind unsere Kenntnisse bis jetzt sehr unvollkommen, und das gilt für alle hierhergehörigen Körper. Es beruht dies auf der

Schwierigkeit, die betreffenden Stoffe in gleichzeitig reinem und regulinischem oder kompaktem Zustande zu bekommen. In der Natur kommen zwar mehrere dieser Körper als Minerale in Form von gut ausgebildeten Kristallen vor, aber diese Minerale sind gewöhnlich nicht chemisch rein und auch kleine Mengen von Fremdkörpern können, wenn sie als Lamellen oder Häutchen vorkommen, die Leitfähigkeit ganz wesentlich herabsetzen. Andererseits bietet es in der Regel bedeutende Schwierigkeiten, die betreffenden Stoffe, wenn sie auf chemischem Wege in Pulverform in reinem Zustande hergestellt worden sind, in regulinische Form überzuführen. So ist es wohl, obschon s. g. Magnetitelektroden, aus elektrisch geschmolzenen Eisenoxyden hergestellt, nunmehr in vielen Fällen in den elektrochemischen Grossbetrieb Eingang gefunden haben, noch kaum gelungen, solche Elektroden aus reinem Eisenoxyduloxyd, d. h. ohne Beimischung von Eisenoxydul oder Eisenoxyd, herzustellen.

Als ein Beispiel mag daran erinnert werden, dass BÄCKSTRÖM seinerzeit ausgesuchte, natürliche Kristalle von Magnetit und Hämatit untersuchte, und dabei einen spezifischen Widerstand (Ohm pro Zentimeterwürfel) von 0,3 bis 0,7 bei gewöhnlicher Temperatur fand. Diese Kristalle waren sicherlich mit merklichen Mengen fremder Mineralien imprägniert.[1] Es ist daher begreiflich, dass es z. B. der Firma GRIESHEIM-ELEKTRON gelungen ist, künstliche Magnetitelektroden von einem vielfach niedrigeren spezifischen Widerstand (etwa 0,03) darzustellen — ohne dass man darum weiss, dass der richtige Endwert erreicht worden ist. Andererseits fand ich, dass ein Brikett aus Hämatit, nach GRÖNDAL's Verfahren dargestellt, und chemisch viel reiner als die von BÄCKSTRÖM untersuchten Kristalle, einen spez. Widerstand von mehr als 600000 aufwies. Dies dürfte darauf beruhen, dass ein solches Brikett porös und rissig ist, vielleicht auch auf dem Vorkommen von dünnen Schlackenhäuten.

Die Herstellung des Materials. Die Herstellung des regulinischen Bleisuperoxyds in einigermassen grossen Stücken dürfte zuerst von FERCHLAND ausgeführt worden sein.[2] Auf einen rotierenden Stab aus Kohle wurde Bleisuperoxyd aus Bleinitratlösung in Schichten von einigen Millimetern Stärke elektrolytisch

[1] Die verwendeten Kristalle wurden nicht analysiert, aber Hämatit von demselben Fundorte zeigte nach RAMMELSBERG's Analyse 3,55 % TiO_2 und 3,26 % FeO.

[2] Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 670 (1903).

niedergeschlagen. Durch Ausbohren kann der Kohlenkern entfernt werden und man erhält so Röhren aus kristallinischem Bleisuperoxyd mit einer Wandstärke von einigen Millimetern. Da das regulinische Bleisuperoxyd ziemlich spröde ist und Neigung zu Rissebildung zeigt, so sind solche Röhren sehr zerbrechlich. Durch geeignete Anordnungen ist es mir gelungen, Platten von Bleisuperoxyd durch Elektrolyse zu erhalten und zwar bis 1 Zentimeter dicke bei einer Länge und Breite von ein paar Dezimetern. Zur Herstellung der Platten, wobei die Herren Ingenieure S. TIBERG und B. NORDLANDER mir behilflich waren, diente eine schwach saure Bleinitratlösung als Elektrolyt. Schon FERCHLAND (a. a. O.) hat die von ihm hergestellten Röhren zur Untersuchung der Leitfähigkeit benutzt. Da aber die Platten bedeutend fester als die Röhren sind, so erschien es lohnend, diese Messungen zu wiederholen, wovon weiter unten.

Aussehen des regulinischen Bleisuperoxyds. Das in genannter Weise gewonnene Bleisuperoxyd besitzt eine tiefbraune bis schwarzgraue Farbe und zeigt eine mehr oder weniger ausgeprägte kristallinische Struktur. Wenn nur dünne Schichten ausgefällt worden sind, z. B. $^1/_2$ bis 1 Millimeter, so dass die Oberfläche noch eben ist, zeigt diese einen ausgeprägten Metallglanz und braune Farbe. Bei dickeren Abscheidungen beginnt Warzenbildung an der Oberfläche und diese erscheint dann schwarzgrau. Bei geeignetem Polieren nehmen aber auch solche gröbere Stücke einen lebhaften Metallglanz und braune Oberflächenfarbe an. Die Struktur der dickeren Niederschläge ähnelt der sogenannten »Glaskopfstruktur», die Eisenoxyd und Mangansuperoxyd als Minerale bisweilen aufweisen. Die Farbe und Glanz des regulinischen Bleisuperoxyds stimmen sehr nahe mit Farbe und Glanz der metallischen Modifikation von Selen in gegossenem Zustande überein. Das Aussehen des von mir hergestellten Materials stimmt vollkommen mit dem des als seltenes Mineral vorkommenden Bleisuperoxyds, des Plattnerits, das zuerst von BREITHAUPT[1] beschrieben wurde, überein. In den mineralogischen Handbüchern (vgl. z. B. NAUMANN—ZIRKEL, Elemente der Mineralogie) ist angegeben, dass dies Mineral meist derb oder in kugel- und warzenähnlichen Formen vorkommt. Kristalle sind höchst selten; sie gehören dem tetragonalen System an (hierüber kann ich keine Angaben machen). Das

[1] Journ. f. prakt. Chemie **10**, 508 (1837).

Mineral ist spröde, eisenschwarz mit braunem Strich und metallartigem Diamantglanz. Auch betreffend spez. Gewicht und Härte stimmt mein Material mit dem Plattnerit, wovon weiter unten die Rede ist, überein.

Chemische Untersuchung. Bei der Prüfung der Reinheit des Materials muss man die Aufmerksamkeit teils auf das mögliche Vorkommen von Einschlüssen von Lösung bei der elektrolytischen Abscheidung teils auf die in der Literatur besprochene Eventualität, dass auch aus saurer Bleisalzlösung etwas Bleisuperoxydhydrat mit niedergeschlagen wird, richten.

Zur Prüfung auf von der verwendeten Bleinitratlösung stammenden Einschlüssen wurde 1 g feingepulvertes Bleisuperoxyd während 2 Stunden mit 100 cm^3 Wasser gekocht. In 25 cm^3 des Filtrats wurde auf Blei mit Schwefelwasserstoff und in etwa 5 cm^3 auf Nitrat mit Diphenylamin geprüft; in beiden Fällen blieb die Reaktion aus. Da man mit H_2S Blei in etwa 0,0001-normaler Lösung noch nachweisen kann und da die Diphenylaminprobe auf Nitrate noch bedeutend empfindlicher ist, kann aus diesen Prüfungen geschlossen werden, dass die Menge des in Form von Bleinitratlösung eingeschlossenen Bleis jedenfalls nicht 0,1 % ausmacht. Da die verwendete Bleinitratlösung durch Auflösen von technischem Bleioxyd in Salpetersäure bereitet war und also ein wenig Eisen enthalten konnte, wurde der Sicherheit halber auch 25 cm^3 des oben genannten wässrigen Auszugs mit Rhodanammonium auf Eisen geprüft — auch mit negativem Resultat. Einschlüsse von der verwendeten Lösung konnten also nicht nachgewiesen werden (jedenfalls nicht über 0,1 % Blei als Bleinitrat), was auch bei dem dichten Aussehen des Materials kaum zu erwarten war.

In der Literatur wird, wie erwähnt, bisweilen die Ansicht ausgesprochen, dass auch das aus saurer Bleisalzlösung ausgeschiedene Bleisuperoxyd einen kleinen Wassergehalt aufweist. Man könnte ja an hartnäckig adsorbiertes Wasser denken, aber gewöhnlich wird die Vermutung ausgesprochen, dass das Wasser von einer kleinen Menge beigemischtem Bleisuperoxydhydrat (H_2PbO_3) herrührt. SCHUCHT[1] gibt z. B. an, dass in 5 Proben der Wassergehalt zwischen 0,52 und 1,18 % variiert hat. Wie der Wassergehalt bestimmt worden ist und bei welcher Temperatur die Erhitzung vorgenommen wurde, gibt SCHUCHT

[1] Zeitschr. f. analyt. Chemie **22**, 485 (1883).

leider nicht an. Durch direkte Erhitzung ist es schwierig oder vielmehr unmöglich, den Wassergehalt zu bestimmen, indem die, übrigens sehr kleine, Gewichtsabnahme stetig fortschreitet, bis man zu Temperaturen gelangt, wo die Zersetzung des Bleisuperoxyds selbst zu befürchten ist. Und eine Bestimmung des Wassers durch Auffangen der Wasserdämpfe in einem Chlorcalciumrohr erfordert bei so kleinen Wassermengen sehr grosse Sorgfalt. Wenn SCHUCHT als Belege anführt, dass der Gehalt von PbO_2 in dem aus sauren Lösungen von ihm elektrolytisch abgeschiedenen Bleisuperoxyd nur 98,20 bis 98,66 % betrug, so ist hierzu folgendes zu bemerken. Er verwendete allerdings die, wie es scheint, beste chemische Methode zur Analyse, nämlich die Zersetzung des Superoxyds mit Oxalsäurelösung und Zurücktitrieren mit Permanganat (LUX'sche Methode). Aber auch diese Methode gibt zu niedrige Resultate, besonders in der ursprünglichen, von SCHUCHT verwendeten Ausführung, wovon weiter unten.

Aus den Angaben von CLASSEN[1] scheint in der Tat mit grosser Sicherheit hervorzugehen, dass das aus sauren Bleilösungen niedergeschlagene Bleisuperoxyd nach Trocknen bei 180—190° (wobei nur ein winziger Gewichtsverlust eintritt; vgl. weiter unten) der Formel PbO_2 genau entspricht. CLASSEN führt nämlich drei Analysen an, wo das in solcher Weise aus abgewogenem Bleinitrat erhaltene Bleisuperoxyd in Prozenten vom Gewicht des Bleisuperoxyds betrug:

72,20 %,
72,19 %,
72,20 %.

Da nun nach der Atomgewichts-Tabelle vom Jahre 1917 72,22 % berechnet wird, so erscheint die Übereinstimmung ganz vorzüglich.

Das von mir untersuchte Bleisuperoxyd wurde fein gepulvert und dann auf Gewichtsverlust im Exsikkator, bei 100—120°, bei 185° und bei 205° geprüft. Die Proben wogen etwa 4 bis 6 Gramm. Es wurde gefunden:

---

[1] Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 4te Aufl., S. 181 (1897).

Gewichtsverlust im Exsikkator während	24	Stunden	nichts	
» bei 100—120°	»	48	»	0,03 %[1]
» » 180—190°	»	24	»	0,07 %
» » 205°	»	20	»	0,22 %

Da andererseits HEMPEL und SCHUBERT[2] schon bei 290° eine merkliche Dissoziation des Bleisuperoxyds unter Abgabe von Sauerstoff konstatiert haben, so hat es offenbar keinen Zweck, bei höherer Temperatur als 180—190° zu trocknen, da es ja sehr wohl möglich ist, dass die Dissoziation schon bei niedrigerer Temperatur als die von HEMPEL und SCHUBERT konstatierte einsetzt. Einen Gehalt an Wasser bezw. Hydrat habe ich also bei meinen Präparaten nicht mit Sicherheit konstatieren können. Jedenfalls erscheint es unwahrscheinlich, dass der Wassergehalt 0,1 % überschreitet.

Ich habe die Frage betreffs eines eventuellen Gehalts an Wasser bezw. Hydrat etwas ausführlich behandelt auch aus dem Grunde, weil FERCHLAND[3] einen Gehalt von etwa 1,5 % Wasser für sein Präparat angibt. Er stützt sich dabei einerseits auf eine Analyse durch Umsetzung mit Oxalsäure, wobei aber, wie schon erwähnt, etwas zu niedrige Resultate zu erwarten sind. Andererseits hat FERCHLAND den Wassergehalt durch starkes Erhitzen und Auffangen der Wasserdämpfe im Chlorcalciumrohr direkt bestimmt. Es wurde dabei etwa 3 Zentigramm Wasser aus etwa 2 Gr. Superoxyd erhalten. Es erscheint doch fraglich, ob hierauf zu viel Gewicht gelegt werden soll.

Es wäre auch denkbar, dass das elektrolytisch abgeschiedene Bleisuperoxyd merkliche Mengen von okkludiertem Sauerstoff enthielte. Aus dem, was oben erinnert worden ist, betreffs der bei ziemlich niedrigen Temperaturen beginnenden Dissoziation des Bleisuperoxyds, erhellt, dass eine Bestimmung des eventuell okkludierten Sauerstoffs eine diffizile Aufgabe sein muss. Auch die zitierten Befunde CLASSEN's machen es unwahrscheinlich, dass merkliche Mengen von Sauerstoff okkludiert werden. Die Kleinheit der Gewichtsverluste bis zu einer Temperatur von 205° spricht auch dagegen. Endlich möchte, betreffs des Einflusses etwa vorhandenen okkludierten Sauerstoffs auf die

[1] Die erste Wägung wurde nach 24 Stunden gemacht; später trat keine Gewichtsabnahme ein.

[2] Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 729 (1912).

[3] A. a. O., S. 672.

Leitfähigkeit, hervorgehoben werden, dass die Leitfähigkeit einer Probe des von mir untersuchten Bleisuperoxyds sich im Laufe von anderthalb Jahren nicht merklich geändert hat.

Ich habe auch das Material auf niedere Oxyde des Bleies (etwa Mennige) in der Weise geprüft, dass ich Proben mit Salpetersäure von spez. Gew. 1,2 bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt habe und nach Neutralisieren mit Ammon die Lösung mit Schwefelsäure versetzt habe. Die ausgeschiedenen Mengen von Bleisulfat waren aber so klein, dass es wahrscheinlich erschien, dass sie nur vom zersetzten Bleitetranitrat herrührten.

Nachdem also die Prüfung auf denkbare Verunreinigungen ein im wesentlichen negatives Resultat ergeben hatte, wurde zur Kontrolle eine direkte Bestimmung des Superoxydsauerstoffs ausgeführt. Dabei wurde die LUX'sche Methode angewandt mit der Verbesserung, welche von SACHER eingeführt worden ist[1] und die darin besteht, dass man bei der Behandlung des Bleisuperoxyds mit Oxalsäure und Salpetersäure die Oxalsäure zuerst hinzufügt. Dadurch soll, wie begreiflich, der Zersetzung des Bleisuperoxyds durch Säuren allein, die unter Entwickelung von Sauerstoff erfolgt, besser vorgebeugt werden. Der Grund, weshalb die Methode, auch mit der von SACHER eingeführten Verbesserung, etwas zu niedrige Resultate liefert, scheint eben in dieser allmählichen Zersetzung durch alleinige Einwirkung von Säuren zu liegen, indem es leicht verständlich erscheint, dass etwas Sauerstoff durch die Lösung entweichen kann, ohne mit der Oxalsäure zu reagieren.

Bei den Analysen wurde ca. 0,1-normale Permanganatlösung verwendet (Faktor = 0,9364). 1 cm^3 hiervon entspricht also 0,0008 × 0,9364 g Sauerstoff. 100 cm^3 der verwendeten Oxalsäurelösung entsprechen 73,3 cm^3 Permanganatlösung. In zwei Analysen wurde gefunden:

Abgewogene Menge Bleisuperoxyd	Zugesetzt Oxalsäure cm^3	Verbrauchte Permanganatlösung cm^3	Gehalt an PbO_2
0,3980 g	70	16,0	99,4
0,3998 »	60	8,7	98,8
		Mittel:	99,1 %

[1] Chemiker-Zeitung **35**, 731 (1911); vgl. TREADWELL, Quant. Analyse, 7. Aufl., S. 531 (1917).

Nach dem oben gesagten dürfte aber hieraus nicht zu schliessen sein, dass das Superoxyd 0,9 % Fremdstoffe enthielt, sondern weniger.

Die chemische Untersuchung, sowohl das Suchen nach Verunreinigungen wie die direkte Analyse, hat also ergeben, dass keine Fremdstoffe, ausser vielleicht Spuren von Wasser (etwa 0,07 %), mit Sicherheit nachgewiesen werden konnten und dass der Gehalt an Fremdstoffen (darin Wasser und okkludierter Sauerstoff einbegriffen) wahrscheinlich nicht über 0,5 % ausmacht. Dass keine präzisere Angabe als diese gemacht werden kann, hängt von der Schwierigkeit ab, in diesem Falle den Wassergehalt zu bestimmen, sowie davon, dass die Methode zur direkten Bestimmung des Superoxydsauerstoffs etwas zu niedrige Resultate liefert. Bei den analytischen Untersuchungen ist mir Herr Prof. H. GRINAKOWSKIJ behilflich gewesen.

Spezifisches Gewicht. Zwei Proben wurden bei 15° untersucht und zeigten folgendes Resultat.

Probe	Spez. Gewicht
1	9,360 (Mittel aus 9,359 u. 9,361)
2	9,360 (» » 9,376 u. 9,363)

Die Zahlen beziehen sich auf Wasser von + 4° als Einheit.

In LANDOLT—BÖRNSTEIN's Tabellen, 4te Auflage, wird das spez. Gewicht von Bleisuperoxyd, nach der Zusammenstellung von F. W. CLARKE[1] zu 8,90—8,93 angegeben und als Mittelwert 8,91 aufgeführt. Dass diese älteren Bestimmungen bedeutend niedrigere Werte ergeben haben, dürfte nicht befremden, denn sie scheinen alle an pulverförmigem, auf chemischem Wege dargestelltem Superoxyd ausgeführt worden; bekanntlich ist es schwierig, in solcher Weise zu einem reinen Produkt zu gelangen, wozu noch der Unterschied im physikalischen Zustand kommt.

Von Interesse ist es, dass BREITHAUPT[2] für das von ihm zuerst untersuchte mineralische Bleisuperoxyd das spez. Gewicht zu »9,392 bis 9,448 nach zwei Versuchen» angibt, was also mit meinem Befunde nahe übereinstimmt.

---

[1] F. W. CLARKE, Constants of Nature, Part I, 2. Aufl., S. 47 (1888); in Smithsonian Miscellaneous Collections.

[2] Journ. f. prakt. Chemie **10**, 508 (1837).

Härte. Das von mir dargestellte regulinische Bleisuperoxyd besitzt eine überraschend grosse Härte. Es ritzt mit Leichtigkeit Flusspat, mit Schwierigkeit Apatit, nicht aber Feldspat (Adular). Seine Härte liegt also zwischen 5 und 6. Die Härte des als Mineral vorkommenden Bleisuperoxyds (Plattnerit) wird hiermit übereinstimmend zu 5—5,5 angegeben.

Elektrische Leitfähigkeit. Das regulinische Bleisuperoxyd, das ich untersucht habe, zeigt eine Leitfähigkeit, die etwas mehr als einem Zehntel der Leitfähigkeit des Quecksilbers entspricht. Von dem Material können Stäbe von einigen Zentimetern Länge geschliffen werden; der Querdurchschnitt kann, wegen der Sprödigkeit des Materials, nicht viel unter $^1/_4$ Quadratzentimeter gewählt werden. Es handelt sich demnach um die Messung von Widerständen, die einige Tausendstel Ohm betragen. Eine hierfür geeignete Methode ist, einen mit Präzisionsampèremeter gemessenen Strom (etwa 1 Amp.) durch den Stab zu senden und gleichzeitig den Spannungsabfall zwischen den Endflächen des Stabes (einige Millivolt) mit einem Präzisionsvoltmeter zu messen, und diese Methode habe ich benutzt.

Unter solchen Umständen ist es von besonderer Wichtigkeit, einen guten *Kontakt* bei der Spannungsmessung zu erreichen und darin liegt die einzige Schwierigkeit bei der Messung. Erstens ist es ja nicht leicht, die zwei Endflächen planparallel zu schleifen. Aber hierzu kommt beim Bleisuperoxyd noch der Umstand, dass es Metalle bei intimer Berührung (unter Mitwirkung der Feuchtigkeit der Luft) leicht oxydiert. Bei zahlreichen Versuchen mit sogenannten positiven Masseplatten, d. h. gepressten, porösen Platten aus pulverförmigem Bleisuperoxyd, die als positive Elektroden in Bleiakkumulatoren Verwendung finden, habe ich beobachtet, dass nur mit Hilfe von edlen Metallen, also Silber, Gold, Platin, ein zuverlässiger Kontakt erreicht werden kann, wogegen solche Metalle wie Blei, Quecksilber und Kupfer keinen sicheren Kontakt geben, offenbar weil sie von Bleisuperoxyd leicht oxydiert werden können. Ich bin deshalb auch beim Untersuchen von kristallinischem Bleisuperoxyd beim Platin als Kontaktmaterial geblieben. FERCHLAND (a. a. O.) hat Blei verwendet, während auch er z. B. Quecksilber ausmustert. Die Verwendung von Blei als Kontaktmaterial wird auch von STREINTZ kritisiert (siehe weiter unten).

Zur Herstellung eines guten Kontaktes muss noch ein bedeutender Druck ausgeübt werden, zweckmässig durch Ein-

spannen des Stabes mit den metallischen Kontaktstücken in einen eisernen Schraubstock, wobei man auch die Kontaktstücke vom Schraubstock isolieren muss. Das von mir vorzugsweise verwendete System war:

Glimmerplättchen—kleine Kupferschiene—feines Platindrahtnetz—Superoxydstab—feines Platindrahtnetz—kleine Kupferschiene—Glimmerplättchen.

Dies System wurde in den Schraubstock eingespannt. Bequem ist es, die Glimmerplättchen an den Kupferschienen mit Syndetikon zu befestigen. An die Kupferschienen waren Kupferdrähte angelötet, die mit dem Ampèremeter verbunden wurden. Von den Platindrahtnetzen gingen Ableitungen, aus Platindraht bestehend, nach dem Millivoltmeter.

Ich habe auch mit weicherem Isolierungsmaterial (Kautschukplatten) und einem weicheren Metall als Kupfer (Blei) Versuche gemacht, aber dies bietet keinen Vorteil, weil Blei und besonders Kautschuk dem Druck allmählich ausweicht, so dass der Kontakt wieder verschlechtert wird. Dies macht sich dadurch bemerkbar, dass wenn man die Schraube angezogen und eine gewisse Spannung abgelesen hat, man einen höheren Wert der Spannung erhält, wenn man die Ablesung, ohne inzwischen die Stellung der Schraube geändert zu haben, nach einer Weile wiederholt. Die Ablesungen müssen daher schnell nach dem Anziehen der Schraube erfolgen. Auch Kupfer (bezw. Platin) gibt dem Drucke nach, aber viel weniger, so dass die Messungen bequemer werden. Allerdings muss bei härteren Isolierungs- und Kontaktmaterial ziemlich vorsichtig geschraubt werden, damit der Stab nicht zerquetscht wird. Bei Verwendung von Eisen würde sicher das Nachgeben sich noch weniger bemerkbar machen als beim Kupfer, aber Eisen ist als Kontaktmetall bekanntlich wegen seiner Neigung zur Rostbildung immer etwas misslich, weshalb ich es bis jetzt nicht verwendet habe. Auch FERCHLAND erwähnt diesen Unterschied zwischen weicheren und härteren Kontaktmetallen.

Die bei den Messungen verwendeten Präzisionsinstrumente waren teils zwei Milliampèremeter von 1 Ohm Widerstand (mit Nebenschluss), die auch als Voltmeter benutzt werden können, teils ein Millivoltmeter mit 10 Ohm Widerstand, bei welchem ein Skalenteil (etwa 1 Millimeter) $0{,}3$ Millivolt entsprach. Sämtliche Instrumente waren bei der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg geprüft. Für den Spannungsabfall in

den Zuleitungen zum Millivoltmeter, deren Widerstand 0,005 Ω betrug, und für den Strom, der durch das Voltmeter floss, wurde wenn nötig (d. h. beim Einohminstrument) korrigiert. Bei den Messungen wurde darauf geachtet, dass der Strom nicht so lange durchfliessen durfte, dass der Stab sich merklich erwärmte, was indes bei gutem Kontakt auch nach mehreren Minuten nicht vorkam. Die Schraube wurde allmählich angezogen, bis die Spannung nicht weiter abnahm, wobei man auch fühlte, dass nur unter Verwendung grosser Kraft ein weiteres Anziehen möglich war.

Zuerst wurde mit nicht so vollkommenen Mitteln mit Hülfe einer Schmirgelscheibe ein Stab geschliffen, dessen Länge, Breite und Dicke an verschiedenen, gleichmässig verteilten Punkten gemessen wurde. Als Mittelwert der Dimensionen wurde gefunden:

Länge = 4,075 cm (Mittel aus 6 Messungen, die 4,05—4,12 cm ergaben)
Breite = 1,40 » (» » 10 » , » 1,32—1,45 » »)
Dicke = 0,568 » (» » 10 » , » 0,510—0,602 » »)
Querschnitt = 0,795 cm².

Nach einigen vorbereitenden Anziehungen wurde beobachtet:

Ampère	Millivolt
1,63	8,2
1,62	8,2
1,62	8,2

Bei dem nächsten Anziehen wurden etwas niedrigere Werte der Spannung erhalten und dann schliesslich beim letzten Anziehen:

	Ampère	Millivolt
	1,64	7,0
	1,64	7,0
	1,62	7,0
Mittel:	1,633	7,0

Da durch das Millivoltmeter 0,007 Ampère flossen, wird die Stromstärke auf 1,633—0,007 = 1,626 Amp. korrigiert. Die Spannung soll, wegen des Widerstandes der Zuleitungen zum

Millivoltmeter, mit 0,5 % vermehrt werden und wird also 0,007035 Volt.

Der Widerstand des Stabes wird dann $\frac{0{,}007035}{1{,}626} = 0{,}00433$ Ohm.

Der spezifische Widerstand, w_0, wird also: $w_0 = \frac{0{,}00433}{4{,}075} \cdot 0{,}795 = 0{,}000844$ Ohm.

Temperatur 18°.

Von dem verwendeten Stab sollte vom Präparator CARLSSON bei dem Geologischen Institut der Stockholmer Hochschule ein geometrisch etwas vollkommenerer Stab geschliffen werden. Dabei wurde der ursprüngliche Stab jedoch zerbrochen, so dass ein kürzerer Stab erhalten wurde von folgenden Dimensionen:

Länge = 1,202 cm (Mittel aus 6 Messungen, die 1,199—1,207 cm ergaben)
Breite = 0,574 » (» » 6 » , » 0,559—0,588 » »)
Dicke = 0,691 » (» » 6 » , » 0,689—0,692 » »)
Querschnitt = 0,397 cm².

Bei den Messungen an diesem Stabe, wobei auch die Kontaktanordnungen sorgfältiger ausgeführt wurden als bei der ersten, mehr orientierenden Untersuchung, wurde das Zehnohminstrument als Voltmeter verwendet. Die Stromstärke wurde nahe an 1,00 Ampère gehalten.

Die niedrigsten Werte, die erreicht wurden, waren bei + 18° folgende:

	Ampère	Skalenteile am Voltmeter	Millivolt	w_0
Mit Bleiunterlage	0,998	8,6	2,58	0,000853
Ohne »	1,005	8,6	2,58	0,000847

Ein Vergleich mit dem früher angeführten Werte zeigt ja eine ganz gute Übereinstimmung. Da selbstverständlich die niedrigsten Werte das meiste Zutrauen verdienen, so nehme ich als den richtigsten Wert an:

$$w_0 = 0{,}000845\ \Omega \text{ bei } + 18°.$$

Es wird jedenfalls keine höhere Genauigkeit als etwa 1 % beansprucht. Schon die Spannungsmessungen beanspruchen ja, wie ersichtlich, keine höhere Genauigkeit. Der Umstand, dass

der spez. Widerstand bei zwei Stäben von verschiedener Länge gleich gefunden wurde, beweist, dass die Kontakte einwandfrei waren.

Die spezifische Leitfähigkeit, $\varkappa = \frac{1}{\tau w_0}$, wurde also gefunden zu:

$$\varkappa = 1180 \text{ bei } + 18°.$$

Die spez. Leitfähigkeit des Quecksilbers (bei 0°) ist ja gleich 10630, und es erscheint von grossem Interesse, dass der Wert der Leitfähigkeit des Bleisuperoxyds reichlich ein Zehntel von der des Quecksilbers beträgt. Zwischen dem am schlechtesten leitenden Metalle, d. h. Bismuth ($\varkappa$ ca. 8000) und den bestleitenden Elektrolyten, d. h. geschmolzenen Salzen ($\varkappa$ ca. 3 im Höchstfalle) besteht ja eine grosse Lücke, wo das Bleisuperoxyd also einen Platz einnimmt.

Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit. Eine Untersuchung der Veränderlichkeit der Leitfähigkeit mit der Temperatur beansprucht ein besonderes Interesse, weil die Leitfähigkeit ja bei den Metallen in der Regel mit der Temperatur abnimmt, bei den Elektrolyten dagegen zunimmt. Ich legte den Schraubstock mit eingespanntem Bleisuperoxydstab in ein Wasserbad, das allmählich bis + 97,5° erhitzt wurde. Dabei wurde konstatiert, dass die Spannung bei konstanter Stromstärke zunahm, um wiederum zu sinken, wenn auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt wurde. Also nahm die Leitfähigkeit mit der Temperatur ab, wie bei den Metallen. Für eine mehr exakte Bestimmung des Wertes des Temperaturkoeffizienten hätte man eine Anordnung gebraucht, die ein vorsichtiges Anziehen des Schraubstockes auch im erhitzten Wasserbade erlaubt hätte. Vorläufig kann ich keine genauere Angabe machen, als dass die Leitfähigkeit bei einer Temperaturerhöhung von 80° wenigstens um etwa 10 % abnahm, was ein Achtel Prozent pro Grad entspricht.

Es erübrigt mir nur noch, die von mir beobachteten Werte der Leitfähigkeit mit den von Anderen gefundenen zu vergleichen. Dabei können wir von den älteren Bestimmungen von SHIELDS[1] und WEYDE,[2] die gepresstes Pulver untersuchten und dabei so

[1] Chem. News **65**, 87 (1892).
[2] Elektrotechn. Zeitschrift **13**, 315 (1892).

niedrige Werte wie 0,163 bezw. 4,68 für $\varkappa$ fanden, absehen. Denn dass mit gepressten Pulvern zu niedrige Werte erhalten werden, ist ja nur zu erwarten.

FERCHLAND (a. a. O.) fand dagegen $\varkappa$ im Mittel = 335 bei gewöhnlicher Temperatur und also einen ganz anderen Wert als nach den älteren Versuchen mit gepresstem Pulver. Andererseits ist der von FERCHLAND erhaltene Wert reichlich dreimal niedriger als der meinige. Aus dem oben gesagten — und genau in der Richtung äussert sich auch FERCHLAND — erhellt, dass die höheren Werte als richtigere betrachtet werden müssen. Die Frage ist nur, ob ich dem richtigen Wert einigermassen nahe gekommen bin. Die von FERCHLAND verwendeten Röhren scheinen zerbrechlicher als meine Platten gewesen zu sein und deshalb dürfte es auch schwieriger gewesen sein, einen guten Kontakt zu erreichen. Eine andere Unsicherheit kommt von der Neigung zur Rissebildung. Bei dem zuerst untersuchten Stabe konnte ich keine Risse entdecken. Beim Umschleifen nach anderthalb Jahren wurden solche beobachtet, aber kaum in dem kleineren Stück, das zu dem letzten Versuch benutzt wurde. Bei diesem ergab sich ja auch dieselbe Leitfähigkeit. Jedenfalls muss der von mir gefundene Wert der Wahrheit näher kommen als der von FERCHLAND erhaltene.

Sehr merkwürdig ist es dagegen, dass STREINTZ[1] mit gepresstem Pulver viel höhere Werte der Leitfähigkeit gefunden hat, und zwar $\varkappa$ etwa = 4350 bei 0°. FERCHLAND glaubt, die Erklärung wäre, dass STREINTZ ein wasserfreies Material in Händen gehabt hat, aber nach dem oben angeführten erscheint dies wenig wahrscheinlich. STREINTZ hat das Pulver in einem Ebonitzylinder bei 10000—13000 Atmosphären gepresst. Dabei dürfte das Bleisuperoxyd bei einiger Unvorsichtigkeit leicht oberflächlich zu Metall reduziert werden. Ich habe nämlich konstatiert, dass ein mit Paraffin imprägniertes Brikett aus Bleisuperoxydpulver (positive Masseplatte) schon bei 185° unter Verpuffung reduziert wird und auch in Berührung mit Asphalt bei ziemlich niedriger Temperatur reduziert wird. STREINTZ verwendete Stifte von 1,6 Millimeter Diameter und man berechnet leicht, dass, wenn der von mir gefundene Wert für die Leitfähigkeit des Bleisuperoxyds richtig ist, es genügend wäre, wenn eine Oberflächenschicht von 0,027 Millimeter Dicke zu Blei reduziert worden ist, um den STREINTZ'schen Wert der

[1] Drudes Ann. **9**, 854 (1902) und Zeitschr. f. Elektroch. **10**, 414 (1904).

Leitfähigkeit zu bekommen. Zu viel Gewicht soll natürlich nicht auf diesen Erklärungsversuch gelegt werden, denn die Möglichkeit, dass mein Material noch Risse enthält, die die Leitfähigkeit merklich herabsetzen, kann nicht ganz abgewiesen werden, obwohl es nicht sehr wahrscheinlich erscheint. STREINTZ hat ebenso wie ich gefunden, dass die Leitfähigkeit mit der Temperatur abnimmt. Den Temperaturkoeffizienten gibt er zu 0,06 % pro Grad an.

Tryckt den 13 februari 1919.

Uppsala 1919. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

FEMTE BANDETS INNEHÅLL

Porträtt af S. Arrhenius. Sid.

Tillägnan.

1. Arrhenius, O., Svante Arrhenius' utgifna skrifter . . . . . 1—11
2. Svanberg, O., Die Aciditätsbedingungen der echten Milchsäurebakterien . . . . . 1—10
3. Bjerknes, V., Wettervorhersage . . . . . 1—15
4. Öholm, L. W., Eine elektro- und thermo-chemische Untersuchung der Kette Cu resp. Cu-Amalg. | $CuSO_4$—Hg_2SO_4 | Hg . . . . 1—20
5. Ramstedt, Eva, Sur la diffusion de l'émanation du radium dans l'eau . . . . . 1—14
6. Klein, O., Om det osmotiska trycket hos en elektrolyt . . . . . 1— 9
7. Hammarsten, O., Om pepsinets och kymosinets olika inverkan på sura syntoninlösningar . . . . . 1—13
8. Aschan, O., Über Additionskatalysen mittels Diäthyloxoniumsalzen 1—32
9. Soderbaum, H. G., Om Johan Gadolins elektrokemiska teori, dess första ursprung och utveckling . . . . . 1—14
10. Svedberg, T., Über eine neue Form der elektrischen Kolloidsynthese. Mit 1 Tafel . . . . . 1—18
11. Holmberg, B., Förtvålning av jodättiksyra . . . . . 1—12
12. Bilman, E., Komplekse organiske Kvikksölvforbindelser . . . . 1—11
13. Granqvist, G., Solarkonstantens bestämning . . . . . 1—17
14. Johanson, A., En ny metod att bestämma ett ämnes reflexions- och absorptionsförmåga för ljudvågor . . . . . 1—10
15. Arrhenius, O., Ståndort och osmotiskt tryck . . . . . 1—20
16. Bjerrum, N., On the activity-coefficient for ions . . . . . 1—21
17. Madsen, Th. & Watabiki, T., Om Phagocytosens Reaktionshastighed . . . . . 1—23
18. Aurén, T. E., Atombyggnaden och det periodiska systemet . . 1— 7
19. Ekecrantz, Th., Beiträge zur Kenntnis des schwedischen Kiefernadelöles . . . . . 1— 8
20. Barthel, Chr., Cultures des bactéries sur terre sterilisée. Avec 1 Planche . . . . . 1—13
21. Klason, P., Om kolmilans slagning . . . . . 1— 7
22. Phragmén, G., Versuche über die katalytische Spaltung von Wasserstoffsuperoxyd . . . . . 1—13
23. Euler, H. von, & Blix, R., Zur Kenntnis der Katalasewirkung in Hefezellen . . . . . 1—25
24. Sandström, J. W., Om bearbetning af vindobservationer enligt Lamberts formel . . . . . 1— 9

Sid.

25. Brönsted, J. N., On the Applicability of the Gas Laws to the Strong Electrolytes . . . . . 1—19
26. Dernby, K. G., En metod att standardisera närlösningar vid odlingen av Pneumokokker . . . . . 1— 8
27. Holm, E. A., Über die für die Quasiverkleinerung der Moleküle berichtigte van der Waals'sche Zustandsgleichung . . . . . 1—35
28. Bohr, N., On the Model of a biatomic Hydrogen Molecule . . 1—16
29. Benedicks, C., Wurden thermoelektrische Erscheinungen schon vor Seebeck beobachtet? . . . . . 1— 9
30. Vesterberg, K. A., Om litiumsilikat . . . . . 1— 9
31. Palmær, H. W., Zur Kenntnis des regulinischen Bleisuperoxyds . 1—15

623015

Svenska Vetenskaps Akademien, Stockholm.
Nobel-Institut
Meddelanden.

Physical & Applied Sci. Serials

UNIVERSITY OF TORONTO
LIBRARY
Physical &
Applied Sci.
Serials

DO NOT
REMOVE
THE
CARD
FROM
THIS
POCKET